أسس الكيمياء العضوية

أ . د محمد مجدي عبد الله واصل



أســـس الكيمياء العضويـة

أ.د. محمد مجدى واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
كلية العلوم – جامعة الأزهــر

دار الفجر للنشر والتوزيع

حقوق النشر

الطبعة الثانية 2009 جميع الحقوق محفوظة للناشر	رقم الإيداع 19926 الترقيم الدولى .I.S.B.N 977-358-079-2

دار الفجر للنشر والتوزيع

4 شارع هاشم الأشقر ـ النزهة الجديدة ـ القاهرة

تليفون : 26246252 (00202) **فاكس :** 26246265 (00202)

www.darelfajr.com

Email: daralfajr@yahoo.com

بسم الله الرحمن الرحيم

" ربنا لا تؤاخذنا إن نسينا أو أخطانا "

صدق الله العظيم



الإهـــــــــداء

إلى روح أبى وأمى.....

الى زوجتى وأولادى .....

الى أحفادى: نور الدين ..... ومحمد ....

الى كل الدراسين ....

الى كل الباحثين ....

فى مصر والعالم العربى

المؤلــــف



أرفع الناس قدراً ....

من لا يرى قدره ....

وأكثرهم فضلاً ....

من لا يرى فضله ....

والتواضع يورث المحبة ....

والقناعة تورث الراحة ....

ومن وعظ أخيه سراً ....

فقد نصحه وزانه ....

ومن نصحه علانية ....

فقد فضحه وشانه ....



المقدمـــــة

تهتم الكيمياء العضوية بدراسة مركبــات الكربــون ، لأن الكربــون عنصر أساسى فى تكوين كافة المركبات العضوية الحية ، ومن هذه المركبات ، الحامض النووى الذى يحمل المعلومات الوراثية ، والبروتينات وهى المواد الأساسية فى إعطاء المظهر الهيكلى للكائن الحى ، والإنزيمات وهى العوامل المساعدة فى إستمرار التفاعلات الحيوية . وتتطلب الدراسات الحديثة منا فهم تركيب وميكانيكية عمل المركب العضوى وهى ليست بالصعوبة كمــا هــو متوفر فى الوقت الحاضر من تقنيات ووسائل وأجهزة وطرق لتعلم الكيمياء . والكيمياء العضوية أحد علوم المعرفة العهد ، ولا يتجاوز عمر الدراسات فى هذا المجال عن المئتى سنة ، وإطلاق اسم الكيمياء العضوية تم عنــدما بــدأ العلماء التمييز بين المركبات العضوية واللاعضوية ، وبسبب الحصول على هذه المركبات من الكائنات الحية سميت "عضوية" أما المركبات اللاعضــوية فهى تلك المركبات التى يمكن الحصول عليها من أى مصدر غير حى .

ويأتى فى هذا الكتاب ليغطى حاجة بارزة لمن يرغبون فــى دراســة الكيمياء العضوية سواء طلاب كليات العلوم والتربية أو طلاب كليات الطــب البشرى وطب الأسنان والصيدلة والزراعة والذين هم بحاجة الى الحصــول وفى وقت محدود ، على أساس متين فى الكيمياء العضــوية يكــون منطلقــاً لدراستهم فى الكيمياء الحيوية وتطبيقات الكيمياء العضــوية فــى مجــالات إختصاصهم . لأن الفهم الدقيق من قبل أى طالب بكلية تطبيقية يجعله مؤهلاً لحل المشاكل المتعلقة بذلك .

وأهمية دراسة الكيمياء العضوية ترجع الى بناء أجسامنا من المركبات العضوية واعتمادنا عليها فى الغذاء . كما أن الملابس التى نلبسها نجد جميعها

مصنوع من مركبات الكربون ، ولذا الوقود الذى تسير به السيارات وإجــزاء كثيرة من السيارات نفسها كلها مواد عضــوية . بالإضـــافة الـــى الأدويـــة والمبيدات الحشرية عبارة عن مركبات عضوية .

ويحتوى هذا الكتاب على إثنى عشر باباً تغطى المباحـــث الرئيســـية للكيمياء العضوية فى أسلوب يعتمد على ترسيخ المفهوم ويتجنب السرد الممل للتفاصيل . وهـــذه الأبـــواب هـــى : مقدمـــة فـــى الكيميـــاء العضـــوية – الهيدروكربونات المشبعة (الألكانـــات) – الهيـــدروكربونات غيـــر المشـــبعة (الإلكينات) – الألكاينات – المركبـــات الأروماتيـــة – الهاليـــدات الأليفاتيـــة والأروماتية – الكحولات والإيثرات – الأحماض الكربوكسيلية ومشـــتقاتها – الأمينات – الكربوهيدرات – الأحماض الأمينية والبروتينات .

ولقد زودت كل باب بعدد من الأسئلة تساعد فـــى ترســـيخ المفـــاهيم الأساسية ، وإستخدمت مصطلحات علمية كثيرة تزيد من الحصـــيلة العلميـــة للدارس فى هذا الكتاب بالاضافة الى مجموعة من المراجع العلمية فى هـــذا المجال . كذلك حاولت شرح ميكانيكية أغلب التفاعلات . وأســـأل الله العلـــى القدير أن يوفقنا لخدمة المجتمع العلمى وأن يكون فى هذا العمل خدمة للعلـــم والعلماء واللغة العربية فى نفس الوقت .

المؤلف

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل

الباب الأول
مقدمة في الكيمياء العضوية

الباب الأول

" مقدمة في الكيمياء العضوية "

التركيب الإلكتروني للأيونات :-

تحتوي المركبات العضوية علي الكربون والهيدروجين والأكسجين بصورة رئيسية بالإضافة إلي بعض العناصر الأخرى كالنتروجين – والهالوجين – والكبريت – والفسفور . وهناك مجموعة من المركبات العضوية الخاصة تسمي بالمركبات العضوية الفلزية التي تحتوي إضافة إلي ما ذكر من عناصر مع أحد الفلزات المتوفرة في الطبيعة . ولتوضيح طبيعة تركيب المركبات العضوية سوف نحاول توضيح أولاً التركيب الإلكتروني لمعظم الذرات الداخلة في تكوين المركبات العضوية التي سنتطرق إليها في هذا الكتاب . وفي الجدول الدوري المصغر التالي ندرج بعض الذرات المهمة حيث يظهر لنا أيضاً موقع الكربون في الجدول .

موقع الكربون في الجدول الدوري والعناصر المهمة الداخلة في تكوين المركبات العضوية

I	II	VII	IV	V	VI	VIII	العناصر النبيلة
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	العناصر الانتقالية			Se	Br	Kr
Rb						I	Xe
CS							

إذا ابتدأنا بالهيدروجين فانه يمكن اعتبار أي عنصر آخر ناتج من إضافة إلكترون واحد وبروتون واحد الي العنصر الذي يليه .

وإلكترونات أي عنصر من العناصر توجد في أغلفة ترقم أبتدأ من النواة بـــ 1 ، 2 ، 3 ، ..... الخ ويحتوي كل من هذه الأغلفة علي عدد من مدارات يساوي مربع رقم الغلاف / تعرف بـــ **f , d , p , s** وعلي الرغم من أن كلا من هـــذه المـــدارات يستوعب إلكترونين متعاكسي البرم إلا أنها تختلف في شكلها . فشكل المدار **S** كروي متماثل حول النواة ويتألف كل مدارات **p** الثلاث من فصين تقع النواة بينهما ، مدارات **p** الثلاث متعامدة . وتمتد علي طول المحاور (**z , y , x**) أما مدارات **f , d** فسوف لا نتطرق لها . يحتوي الغلاف الأول (**K**) علي مدار واحد من نوع **S** يعرف بـــــ **1S** . ويحتوي الغلاف الثاني (**L**) علي نوعين من المدارات **p , S** ويعرفان بـــ **2S , 2p** . وهكذا فان كل غلاف يحتوي علي نوع من مدار واحـــد أكثـــر مـــن الغـــلاف الـــذي قبلـــه فالأغلفـــة التاليـــة تحتـــوي علـــي مـــدارات مـــن نـــوع **f , d , p , s** ..... الخ .

ويوجد في أي غلاف مدار واحد من نوع **S** وثلاثـــة مـــدارات مـــن نـــوع **p** (p_x , p_y , p_z) وخمسة مدارات من نوع **d** وسبعة مدارات من نـــوع **f** ، إذا كـــان الغلاف يحتوي علي هذه الأنواع من المدارات .

وعند وصفنا توزيع الإلكترونات في الذرة فإننا نضع رقم الغلاف إلـــي يســـار رمز المدار ورقماً فوق رمز المدار يشير إلي عدد الإلكترونات فيه . فذرة الهيدروجين تحتوي علي إلكترون واحد ترتيبها الإلكتروني هو $1S^1$ لاحتمال تواجده في المـــدار **1S** ويدل الرقم فوق الرمز **1S** علي أن المدار **1S** يحتوي علـــي إلكتـــرون واحـــد . وتحتوي ذرة الهليوم علي إلكترونين ويصبح ترتيبها الإلكتروني $1S^2$ وهكذا نجـــد أن الذرة التالية الليثيوم التي تحتوي علي ثلاث إلكترونات يكـــون ترتيبهـــا الإلكترونـــي $1S^2\ 2S^1$. وبإتباع هذا الأسلوب يصبح الترتيـــب الإلكترونـــي فـــي الـــذرات كمـــا معين في الجدول التالي :

التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر الثمانية عشر الأولي من الجدول الدوري :

العنصر	الرمز	العدد الذري	توزيع الإلكترونات
الهيدروجين	H	1	$1S^1$
الهيليوم	He	2	$1S^2$
اللثيوم	Li	3	$1S^2$ $2S^1$
البريليوم	Be	4	$1S^2$ $2S^2$
البورون	B	5	$1S^2$ $2S^2$ 2P1
الكاربون	C	6	$1S^2$ $2S^2$ $2P^2$
النتروجين	N	7	$1S^2$ $2S^2$ $2P^3$
الأكسجين	O	8	$1S^2$ $2S^2$ $2P^4$
الفلور	F	9	$1S^2$ $2S^2$ $2P^5$
النيون	Ne	10	$1S^2$ $2S^2$ $2P^6$
الصوديوم	Na	11	$1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^1$
المغنسيوم	Mg	12	$1S^2$ $2S^2$ $2P^6$
الألمونيوم	Al	13	$1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $3P^1$
السليكون	Si	14	$1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $3P^2$
الفسفور	P	15	$1S^1$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $3P^3$
الكبريت	S	16	$1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $3P^4$
الكلور	Cl	17	$1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $3P^6$
الأركون	Ar	18	$1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $3P^6$

وتدل النظريات والتجارب العملية في هذا الصدد أن الإلكترونات في مدارات p الثلاثة لا تزدوج بل تتوزع بصورة منفردة إلا إذا توفر عدد الإلكترونات يكفي للازدواج في أي مدار منها أو أكثر احدها فارغاً . لذا فإن توزيع الإلكترونات لذرة النتروجين الذي يكتب عادةً $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ للسهولة (لاحظ الجدول السابق) يجب أن يكون كما يلي : $1s^2\ 2s^2\ 2p^1_x,\ 2p^1_y\ 2p^1_z$

ويمكن توضيح ترتيب الإلكترونات بشكل أدق باستعمال سهم يشير اتجاه بــرم الإلكترون . فالسهم ↑ تشير إلي وجود إلكترون غير مزدوج والسهمان المتعاكسان ↑↓ يشير إلي وجود إلكترونين في نفس المدار متعاكسي البرم .

ولو نظرنا إلي توزيع الإلكترونات في ذرة الكربون مثلاً فيصبح بالشكل التالي :

النتروجين

$2P^1_x\uparrow 2P^1_y\uparrow 2P^1_2\uparrow$, (N)
22S ↓↑
1S ↓↑

الكربون

$2P_x\downarrow 2P_y\downarrow 2P_2$ (C)
2S ↓↑
1S ↓↑

النظرية التركيبية للمركبات العضوية :-

لقد وضع كل من كيكولي (**Kekule**) وكــوبر (**Couper**) وبرتليــروف (**Butlerov**) القواعد لأحدي أهم النظريات الأساسية في الكيمياء العضوية : النظرية التركيبية (**Structural theory**) معتمدين علي فكرتين هما :

1 – أن العناصر المكونة للمركبات العضوية يمكنها أن ترتبط بعدد ثابت من الــروابط يسمي بالتكافؤ . فالكربون مثلاً ، رباعي التكافؤ : أي أن ذرة الكربون قــادرة علـــي تكوين أربع روابط . والأوكسجين ثنائي التكافؤ , فذرة الأوكسجين تســتطيع تكــوين رابطتين . أما الهيدروجين والهالوجينات فهي أحادية التكافؤ فذراتها تــرتبط برابطـــة واحدة :

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\ ,\ -O-\ ,\ Cl-\ ,\ H-$$

2- أن أية ذرة الكربون مثلاً يمكن أن ترتبط مع ذرات أخري من الكربون بواســطة واحد أو أكثر من روابط التكافؤ . وتظهر أهمية هذه النظرية من خلال المثال المبسط التالي :

عند النظر إلي أصيغة الجزئية C_2H_6O نجد أننا يمكن كتابة صيغتين بنائيتين لمركبين لهما نفس الصيغة الجزئية إلا أنهما يختلفان في صفاتهما : أحد المركبين يعرف بثنائي مثيل أيثر له درجة غليان منخفضة (24.9^o) – غاز في درجة حرارة الغرفة – ، أما المركب الأخر ويسمي بالكحول الإثيلي وهو سائل درجة غليانه (78^o) م . وعند مفاعلة هذين المركبين مع فلز الصوديوم نجد أن الكحول يتفاعل بشدة محرراً غاز الهيدروجين . أما الأثير فلا يتفاعل ز وتوضح لنا الصيغة التركيبية للمركبين هذا الاختلاف بوضوح . فالذرات في الكحول مرتبطة بشكل يختلف كما هو الأثير . ففي الكحول ترتبط احدي ذرات الهيدروجين بالأكسجين لكن في الأثير ترتبط جميع ذرات الهيدروجين بذرتي الكربون . فعند تفاعل الكحول مع الصوديوم تزاح ذرة الهيدروجين المرتبطة بالأكسجين من قبل الصوديوم .

$$CH_3CH_2OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2ONa + H_2 \uparrow$$

$Na + CH_3 - O - CH_3 \not\longrightarrow$ لا يتفاعل

المدارات الذرية للعناصر الأساسية في المركبات العضوية :-

سوف نحاول توضيح المدارات الذرية لكل من الهيدروجين والكربون والنتروجين والأكسجين والهالوجينات حيث تعتبر هذه العناصر الأكثر تواجداً في الجزئيات العضوية . وأن كل إلكترون في الذرة يوجد في حيز حول النواة يعرف بالمدار ولا يمكن للمدار أن يستوعب أكثر من إلكترونين كحد أقصي وهناك أنواع مختلفة من المدارات تعرف بـ **f , d , p , s** : يهمنا في كل المركبات العضوية هما مدارات **p , s** . ولقد وجد أن المدار **s** كروي والمدار **p** أشبه بفصين متماسين علي طول المحور . والمدارات **P** الثلاث الموجودة في أي من مستويات الطاقة متعامدة فيما بينهما . وعلي الرغم من أن الحسابات تصف لنا الحيز المحدد لكل إلكترون إلا أنها لا تستطيع تحديد موقع الإلكترون بالضبط في أي لحظة لأن الإلكترون يتحرك بسرعة كبيرة جداً (تساوي سرعة الضوء تقريباً) . لذلك فإن المدار غالباً ما يوصف بـ " السحابة الإلكترونية "

ولنتعرف إلي المدارات الذرية وترتيبها في العناصر الذرية الأساسية في المركبات العضوية .

الهيدروجين (H) :-

للهيدروجين عدد ذري واحد وذرة الهيدروجين تحتوي علي إلكترون واحد يمثل الغلاف ذا الطاقة الأقل (K) ويتواجد في المدار **1s** الكروي . وللسهولة فإن مثل هذا المدار يرسم بشكل دائرة نصف قطرها يمثل احتمال وجود الإلكترون في ذلك الحيز في الفراغ .

الكربون (C) :-

إن التوزيع الإلكتروني للكربون يوضح أن الإلكترونات الأربعة في الغلاف الثاني (الخارجي) موزعة بشكل $2s^2\ 2p^2$ ولكن بسبب التنافر بين إلكتروني المستوي **p** فإن كلا منها يحتل مدار **p** مستقل وبذلك يكون التوزيع الإلكتروني في الغلاف الثاني لذرة الكربون هو $2s^2\ 2p^1_x\ 2P^1_y\ 2p_2$

النيتروجين (N) :-

ان التوزيع الإلكتروني لذرة النتروجين هو $2s^2\ \ 2p^1_x 2p^1_y 2p^1_2$ ويظهر وجود ثلاثة إلكترونات منفردة في مدارات **p** الثلاث . وبما أن مدارات **p** الثلاث متعامدة يتوقع من التوزيع الإلكتروني أعلاه أن تكون زوايا الروابط في جزيئة الأمونيا ($90\ ^o$) . ولكن قياسات الزوايا في الواقع تختلف في الجزيئات عن قيمتها هذه لأن المدارات الذرية البسيطة تتغير عند تكوينها للروابط الكيميائية .

الأكسجين (O) :-

وتتبع نفس الطريقة في توزيع الإلكترونات علي مدارات الغلاف الخارجي للأكسجين الذي يحتوي علي ستة إلكترونات ($2s^2\ 2p^4$) . ان أحد مدارات **p** يحتوي علي إلكترونين مزدوجا البرم .

الهالوجينات (X) :-

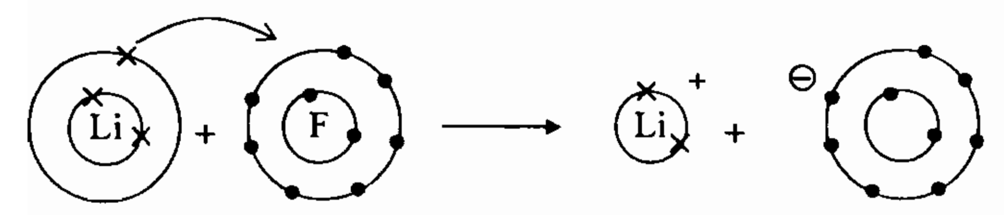
تحتوي الهالوجينات في غلافها الخارجي علي خمسة إلكترونات في مدارات P موزعة بحيث يحتوي مدار p علي مزدوج إلكتروني أما مدار p الثالث فيحتوي علي إلكترون منفرد لذلك فإن الهالوجينات تكون أحادية التكافؤ .

الروابط الكيميائية :-

عند النظر إلي الجدول الدوري نجد أن عناصر المجموعات الأولي والثانية والثالثة بسبب طبيعتها الإلكترونية تميل لفقدان الإلكترونات مكونة أيونات لها الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل وعلي العكس تميل عناصر المجموعات الخامسة والسادسة والسابعة إلي اكتساب الإلكترونات وتكون أيونات سالبة لها الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل . أما العناصر في وسط الجدول الدوري فلا تميل لاكتساب أو فقدان إلكترونات مثل الكربون ولذلك لا يعطي أيونات موجبة أو سالبة . لقد وضعت أولي الأفكار عن طبيعة الترابط الكيميائي من قبل لويس **Lewis** وكوسال **Kossal** حيث اقترحا نوعين رئيسيين للروابط الكيميائية هما : (الرابطة الأيونية) و (الرابطة التساهمية) .

أولاً : الرابطة الأيونية :-

لنأخذ التفاعل التالي بين فلز الليثيوم وعنصر الفلور



ان انتقال إلكترون من ذرة الليثيوم إلي ذرة الفلور يؤدي إلي تكون أيونين متعاكسي الشحنة تربطهما معاً قوة التجاذب . ويمكن علي هذا الأساس تعريف الروابط الأيونية بأنها :

" قوة التجاذب بين شحنتين متعاكستين . ويحدث هذا بسبب اختلاف السالبية الكهربية للذرتين المتحدتين (الليثيوم والفلور في هذا المثال) . والسالبية الكهربية هي قابلية الذرة في الجزئية علي جذب الإلكترونات نحوها . ان السالبية الكهربائية تزداد بالذهاب من اليسار إلي اليمين في أي صف أفقي في الجدول الدوري .

Li Be B C N O F

زيادة السالبية الكهربية →

وتقل من الأعلى إلي الأسفل في عناصر أية طائفة من طوائف الجدول الدوري

F
Cl
Br
I ↓

نقصان السالبية الكهربية

يحاط أيون الفلوريد السالب بعدد من أيونات الليثيوم الموجبة في فلوريد الليثيوم كما يحاط أيون الليثيوم الموجب بعدد من أيونات الفلوريد السالبة . لذلك لا يمكن أن كل أيونين متعاكسين (Li^{+} , F^{-}) ترتبطان مع بعضهما لتكوين جزيئة **LiF** كما هو موضح أعلاه بصورة مستقلة عن بقية الأيونات . أن هذا الترتيب المنتظم لأيونات المركب معاكسة الشحنة يعطيه الخاصية البلورية .

ثانياً : الروابط التساهمية :-

عند اتحاد ذرتين متشابهتين في السالبية الكهربية فإننا لا نتوقع أن تنتقل إلكترونات احدي الذرتين إلي الأخرى كما في حالة فلوريد الليثيوم . ففي هذه الحالات تصل كلتا الذرتين إلي الترتيب الإلكتروني لغاز نبيل عن طريق مشاركة كل منهما بإلكترون لتكوين الرابطة التساهمية بينهما . تحتوي ذرة الهيدروجين علي إلكترون واحد وعند تكوين جزيء هيدروجين تشارك الذرتان كل بإلكترون في تكوين الرابطة

بينهما بالحصول علي الترتيب الإلكتروني المستقر " وبنفس الطريقة ، يمكننا تصـــور كيفية تكوين جزيئات CH_4 , HF , F_2

H H ⟶ H H

:F: :F: ⟶ :F:F:

H• •F: ⟶ H:F:

H• •C• •H ⟶ H:C:H (with H above and below)

وفي بعض الحالات قد تتكون بين ذرتين تساهمية مضاعفة كما فــي حالــة جزيئــة النتروجين

•N• •N• ⟶ :N⋮⋮N: $= N_2$

$\ddot{N} \equiv \ddot{N}$

السالبية الكهربائية وقطبية الرابطة :-

عرفنا السالبية الكهربائية بقابلية الذرة في الجزيئة علــي جــذب إلكترونــات الرابطة نحوها . فإذا بدأنا بالفلور كقاعدة فإن الذرات علي يساره في الجدول الــدوري تكون أقل كهروسالبية فيه . لذا فإن هذه الذرات تحتاج إلي طاقة أقل لبلوغ حالة الغــاز النبيل عند إعطائها إلكتروناتها . أما العناصر تحت الفلور فــي نفــس طائفتــه فإنهــا الأخرى تكون أقل سالبية كهربائية مع زيادة العدد الذري لأن حجم الذرة يصبح أكبــر

ويزداد عدد الإلكترونات حول النواة مما يؤدي إلي حجب جذب النواة للإلكترونــات . فلنواة كل ذرة قدرة معينة علي جذب الإلكترونات لذلك فإن الذرات المرتبطة بــروابط تساهمية تتفاوت درجة جذبها للإلكترونات . ولمعظم الذرات في الجزيئات العضــوية (عدا الهيدروجين) سالبية كهربائية أكبر مما للكربون . لذا نتوقــع أن يكــون زوج إلكترونات الرابطة بين ذرة الكربون وأية ذرة (عدا الهيدروجين) لها سالبية كهربائية أعلي من الكربون في جزيئة المركب العضوي . ولذلك تزاح الإلكترونات نحو الــذرة الأعلى سالبية كهربية . ويطلق علي مثل هذه الروابط التساهمية بـــ " الرابطة القطبية " أما عندما تكون ذرة الكربون مرتبطة مع ذرة كربون أخري أو مع الهيدروجين فإن كل من الذرتين تجذبان زوج إلكترونات الرابطة بنفس القوة تقريباً وتسمي مثل هذه الرابطة التساهمية بـــ " الرابطة غير القطبية " ويوضح الجدول التالي السالبية الكهربائية لبعض العناصر التي لها أهمية كبيرة في بنية المركبات العضوية .

<u>السلبية الكهربية لبعض العناصر</u>

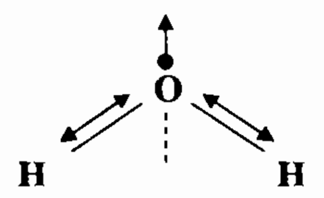
H							
2.1							
Li	**Be**		**B**	**C**	**N**	**O**	**F**
1.0	**1.5**		**2.0**	**2.5**	**3.1**	**3.5**	**4.1**
Na	**Mg**		**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**
1.0	**1.2**		**1.5**	**1.7**	**2.1**	**2.4**	**2.8**
K		**Zn**					**Br**
0.9		**1.7**					**2.7**
		Cd					**I**
		1.5					**2.2**
		Hg					
		1.4					

ثنائيات الأقطاب وعزم ثنائي القطب :-

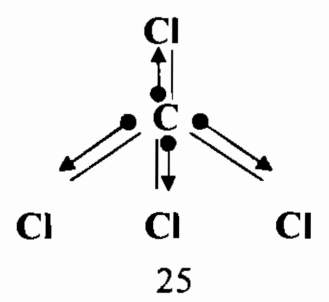
علمنا أن الكثافة الإلكترونية للرابطة التساهمية بين ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربائية تزاح نحو الذرة الأعلى منها في سالبيتها الكهربائية مما يولد شحنة جزئيـــة سالبة عليها وشحنة جزئية موجبة علي الطرف الآخر للرابطة التساهمية ويشـــار إلـــي ذلك بـــ δ^- , δ^+ وتسمي مثل هذه الرابطة برابطة ثنائية القطب . ويوضح اتجاه حركة الإلكترونات بسهم يشير رأسه الي الطرف السالب من الرابطة التساهمية القطبية .

$\overset{\delta^+}{C} - \overset{\delta^-}{O} -$ $\qquad\qquad$ $\overset{\delta^+}{C} - \overset{\delta^-}{Cl}$

وقد تحتوي الجزيئة العضوية علي أكثر من رابطة قطبية واحدة وتكون محصلة عزوم هذه الروابط هي عزم ثنائي القطب للجزيئة ككـــل ويعبـــر عنــــه بوحـــدات الـــديباي (Debye) . ففي جزيئات الماء مثلاً تكون الكثافة الإلكترونية أقرب إلي الأكســـجين منها إلي الهيدروجين بسبب السالبية الكهربائية الأعلى للأكسجين . وتحتـــوي جزيئــــة الماء علي رابطتين قطبيتين محصلتهما هي عزم ثنائي القطب للجزيئة .

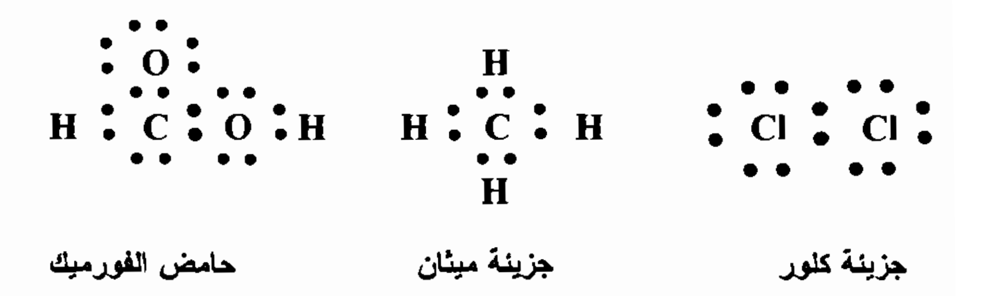


وقد تكون الجزيئة غير القطبية رغم احتوائها علي عدد من الروابط القطبية وذلك لان محصلة عزوم الروابط للجزيئــــة تســـاوي صـــفراً كمـــا هـــي الحـــال فـــي رابـــع كلوريد الكربون :



صيـــغ لويـــــس :

تتضمن التفاعلات الكيميائية إعادة توزيع الإلكترونات ضمن أو بين الجزيئات لتكوين روابط جديدة . لذلك يتطلب منا فهم الكثافة الإلكترونية حول الذرات في الجزيئة لكي نفهم هذه التفاعلات بصورة أعمق . ولكي نتصور التوزيع الإلكتروني للذرات في الجزيئة يمكننا كتابة صيغ لويس التي تمثل فيها إلكترونات التكافؤ في الجزيئة بنقـــاط كما في الأمثلة التالية :



جزيئة كلور   جزيئة ميثان   حامض الفورميك

أما إذا كان التركيب أيونياً فيمكن الحصول علي الأيون الملائم في هذه الحالـــة بإضافة أو سلب إلكترون واحد أو أكثر من تركيب الجزيئة . لنتصور أيون الكلـــورات (ClO_3^-) كمثال . ان للكلور سبعة إلكترونات فـــي غلافـــه الخـــارجي $(:\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:)$ وللأكسجين ستة إلكترونات $(:\ddot{O}:)$. فعند اتحاد ذرة كلور واحـــدة وثـــلاث ذرات أكسجين نجد أن التركيب بحاجة إلي إلكترون واحد لكي يصبح فيـــه لجميـــع الـــذرات التركيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل . ولكي تحمل مجموعة ClO_3 شحنة سالبة .

$$\longleftrightarrow \left[\begin{array}{ccc} & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}: & \ddot{Cl} & :\ddot{O}: \end{array} \right]^-$$

أيون الكلورات

مثال آخر أيون الأمونيوم NH_4^+

لذرة النتروجين خمسة إلكترونات في غلافها الخارجي وباتحادها مـع ثـلاث ذرات هيدروجين يتكون الأمونيا .

$$H \; : \ddot{N} \times \; H$$
$$\quad\ddot{}\;H$$

وعندما تشارك جزيئة أمونيا مزدوجها الإلكتروني مع بروتون يتكون أيون الأمونيوم .

$$\longleftrightarrow \left(\begin{array}{ccc} & H & \\ H & :\ddot{N}: & H \\ & \ddot{} & \\ & H & \end{array} \right)^+$$

الرزونانس : Resonance :-

يمكن أن تكتب لكثير من الجزيئات وخاصة العضوية أكثر من صيغة لـويس واحدة . فيمكن كتابة أيون الفورمات بصيغتين متكافئتين فـي التوزيـع الإلكترونـي (أ , ب) . وإضافة إلي هاتين الصيغتين يمكن كتابة صيغة ثالثة (جـ) ولكنها غير مهمة بالمقارنة مع (أ) و (ب) بسـبب انفصـال الشـحنات الـذي يحتـاج إلـي طاقة عالية .

$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- \equiv H:\overset{:O:}{\ddot{C}}:\ddot{O}:^- \rightleftharpoons H:\overset{:O:^-}{\ddot{C}}::O \equiv H-\overset{O^-}{\overset{|}{C}}=O$$

(ب) (أ)

$$H^+C \begin{array}{l} \diagup O^- \\ \diagdown O^- \end{array} \qquad (جـ)$$

يطلق علي مثل هذه التراكيب بالتراكيب الرزوتانية أو التراكيب الواهبة لا يمثل أي من هذين التركيبيين التركيب الحقيقي لأيون الفورمات . ولذلك يعتبر التركيب الفعلي هجيناً يهب إليه التركيبات (أ) و (ب) . ان التراكيب الرزوناتية لا تمثل تراكيب حقيقيـــة للجزيئات أو الأيونات وإنما هي تراكيب فرضية ليس لها معني فيزيائي . بالإضافة إلي أن الهجين يكون اثبت من أي من التراكيب الواهبة إليه . كيــف نكتــب إذن الصـــيغة التركيبية لأيون الفورمات بحيث إنها توضح لنا تركيبه الفعلي ؟ أمامنا احتمالين : أمــا أن نكتب جميع الصيغ الرزوناتية ونضع سهماً ذا رأسين (↔) كما فعلنا فـــي حالـــة التركيبيين أ ، ب أو أن نكتب صيغة – لا تطابق قاعدة لويس ولكنها محاولـــة لتمثيـــل الهجين كما مبين في أدناه .

$$HC \begin{matrix} \cdots O^{-½} \\ \cdots O^{-½} \end{matrix}$$

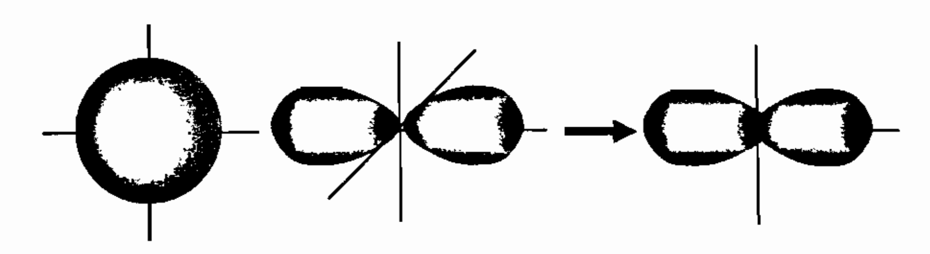
حيث تمثل الرابطة بين الكربون والأكسجين فيها بخط متصل وآخر متقطع للدلالة علي أنها وسط بين ألأربطة المزدوجة الصرفة ولأربطة المنفردة الصرفة . وتحمل كل من ذرتي الأكسجين فيها نصف الشحنة السالبة الكلية لأيون الفورمات .

تكوين الرابطة التساهمية :-

الرباط التساهمي يحدث عندما يتداخل مدار ذري له إلكترون منفرد من ذرة ما مع مدار ذري له إلكترون منفرد من ذرة أخري . والتداخل هذا يولـــد مـــداراً جديـــداً يحتوي علي كلا الإلكترونين المشتركين يعرف ب " مدار جزيئي " . ومثال علي ذلـــك هو تداخل المدار 1s لكل من ذرتي هيدروجين لتكوين جزيئـــة H_2 . وأن الســـحابة الإلكترونية حول النواتين قادرة علي ربطهما في مدار جزيئـــي . وإذا أخـــذنا مقطـــع عرضي لهذه السحابة الإلكترونية نجد أن شكل المدار الجزيئي هـــذا اســـطواني مـــع تخصر في الوسط . ويطلق علي هذه الرابطة الجزيئية " برابطة سيجما (σ) . نستنتج مما ذكر أن التداخل الملائم لمداري 1s الذرية لذرتي هيدروجين يؤدي إلـــي تكـــوين

مدار جزيئي . وإن هـذا المـدار لا يسـتوعب لأكثـر مـن إلكتـرونين متعاكسـي البرم (↓↑) .

ويمكن أيضاً لنوعين مختلفين من المدارات الذرية أن تتدخلا معاً لتكوين مدار جزيئـي _ رابطة سيجما (σ) ففي حالة تكوين فلوريد الهيدروجين (**HF**) يتداخل مـدار **1s** من ذرة الهيدروجين مع مدار $2p_x$ من ذرة الفلور ويؤدي ذلك إلي تكوين مدار جزيئي – رابطة سيجما بينهما . وهذه الرابطة الناتجة من تداخل مدار **s** و مـدار **p** تختلـف تماماً من حيث الشكل عن الرابطة المتكونة من تداخل مداري **1s** .



أوربيتال جزيئي رابطة σ   أوربيتال $2p_x$ للفلور   أوربيتال 1s للهيدروجين

المدارات المهجنة في الكربون :-

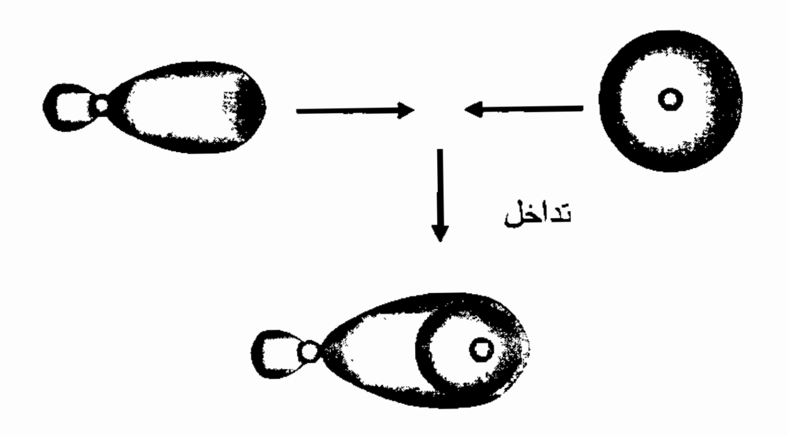
والآن لنطبق مبادئ تكوين الرابطة التساهمية التي ذكرناها في الفقـرة السـابقة علـي تكوين الروابط في مركبات الكربون . لنأخذ الميثان (CH_4) مـثلاً علـي ذلـك ان الكربون يقع في الدورة الثانية من الجدول الدوري . يحتـوي الغـلاف الأول علـي إلكترونين ويحتوي في غلافه الخارجي علي أربع إلكترونات (إلكترونـات التكـافؤ) موزعة كما يلي :

1s	**2s**	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
↑↓	↑	↑	↑	

ويظهر من أن إلكتروني المدار الذري **2s** مزدوجان ولا يستطيعان الاشتراك في تكوين روابط . ويحتوي كل من المدار $2p_x$ و $2p_y$ علي إلكترون واحد مما يدل علـي أن الكربون ثنائي التكافؤ في حالته الأساس . إذا كيف يمكن لنظرية المدار الجزيئـي أن تفسر لنا تكوين أربع روابط متكافئة في الميثان ؟

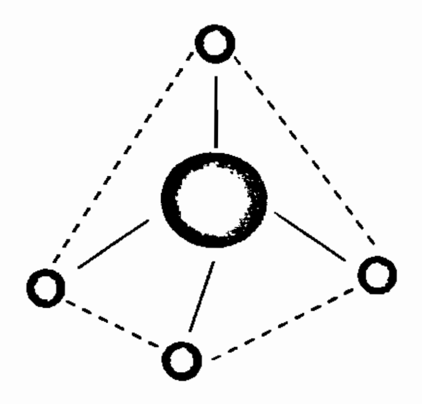
ان إبعاد أحد إلكتروني المدار 2s إلي المدار $2p_z$ الفارغ يؤدي إلـي حصـول أربـع إلكترونات غير مزدوجة (أربع إلكترونات تكافؤ) إلا أن هذا يفسر تكـوين الأربـع روابط جزيئية متكافئة في الميثان وذلك لاختلاف هذه المدارات في الشـكل والحجـم والطاقة . فالرابطة الجزيئية الناتجة من تداخل 2s للكربون مع مدار 1s للهيـدروجين تختلف بالتأكيد من تلك الناتجة عن تداخل مدار 2p للكربون مع 1s للهيدروجين ويعني هذا سوف تكون في جزيئة الميثان ثلاث روابط جزيئيـة متكافئـة (p-s) ورابطـة جزيئية مختلفة (s-s) .

وتقدم لنا نظرية تهجين المدار حلاً لهذه المشكلة : فالمدارات الأربعة تتهجن مولدة أربع مدارات جديدة متكافئة من حيث الشكل والطاقة تسمي مدارات sp^3 المهجنة تعمل فيما بينها زاوية 109.5^o وتشير إلي رؤوس هرم رباعي منتظم . ولكل مدار sp^3 محور ينصف المدار ماراً بالنواة يحدث عليه تداخل المدار في الغالب .
فعند ترابط الكربون مع ذرة أخري كذرة الهيدروجين فإن الفصل الكبيـر للمـدار sp^3 يسهل تداخلاً أفضل وبالتالي ينتج رابطة قوية . والشكل التالي يوضح تكـوين المـدار الجزيئي بين الكربون – الهيدروجين (C-H) حيث يمثـل احـدي روابـط سـيجما الكربون – الهيدروجين الأربعة في الميثان .



الترتيب الرباعي السطوح للمدارات الجزيئية للكربون :

ان الإلكترونات الأربعة في مدارات الكربون تتنافر مع بعضها لذلك فإن الفصوص الكبيرة لروابط سيجما (σ) في الميثان مثلاً تنتشر في حيز الجزئية لكي يكون الواحد أبعد ما يمكن من الآخر . والتنافر هذا يحدد شكل الجزيئة . وعند تحديد المحور (أي الخط الرابط بين نواة الكربون ونواة الهيدروجين) لكل من روابط سيجما فإن الزاوية بين أي اثنين من هذه الروابط تكون **109.5^{o}** ويمكن توضيح ذلك بالنموذج التالي :-



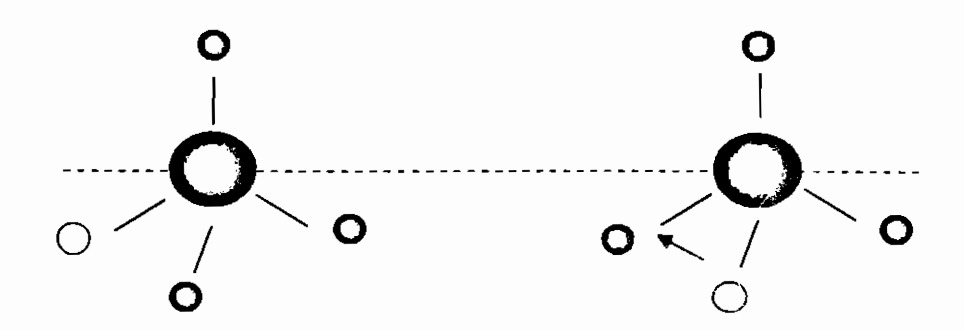
وإذا رسمنا خطاً وهمياً متقطعاً بين ذرات الهيدروجين يحصل شكل هرم رباعي السطوح (تحتل نواة الكربون مركز الهرم وتتجه الروابط الأربعة نحو الزوايا الأربعة للهرم) . لهذا السبب نسمي ذرة الكربون المحتوية علي أربعة روابط سيجما بـ ذرة كربون رباعي السطوح . وبصورة أدق نعني : أن الذرات الأربعة المرتبطة بالكربون موزعة في حيز الجزيئة بحيث تعمل زوايا تقدر بـ **109.5^{o}** .

الصيغة التركيبية والمركبات الحقيقية :

من الممكن كتابة أكثر من صيغة مسقط واحد لثنائي كلور وميثان **CH_2Cl_2** كما يتضح فيما يلي :

```
         Cl                            Cl
         |                             |
Cl  —    C  —   H           H  —   C  —   H
         |                             |
         H  ( ب )                      Cl      ( أ )
```

ففي (أ) نجد أن ذرتي الكلور متقابلتين . لكن في (ب) نجدهما متجارتين ومتقاربتين ان الشكلين المستويين الجزئية CH_2Cl_2 لا يظهر أن التركيب الحقيقي للذرات في حيز الجزئية . ففي الترتيب الرباعي السطوح للروابط تكون الزاوية بين الرابطتين اللتـــين تربطان ذرتي الكلور 109.5^o وليس 108^o أو 90^o دائمـــاً فالتركيـــب المجســـم (الهرم الرباعي) يوضح أنه لا يمكن كتابة أكثر من صـــيغة تركيبيـــة واحـــدة لــــ CH_2Cl_2 كما في الشكل التالي :



الدوران حول محور الرابطة :

لقد ذكرنا سابقاً أن معظم المركبات العضوية تحتوي علي أكثر من ذرة كربون واحدة . وان الكربون في هذه الجزيئات ترتبط مع بعضها بروابط تساهمية تتكون من تداخل مدار sp^3 لذرة كربون مع مدار sp^3 لذرة كربون أخري (sp^3-sp^3) كمـــا لجزيئة الإيثان . يمكن لإحدى ذرتي الكربون وذرات الهيدروجين الثلاث المرتبطة بها أن تدور بحرية حول محور الرابطة بالنسبة لذرة الكربون الأخرى . ان الدوران حول محور الرابطة لا يؤثر في قوة ($C_2 - C_1$) فإن تداخل مداري sp^3 الذي نتجت عنه

الرابطة سيجما هو نفسه في أي من وضعيات الدوران لأن شكل المدار الجزيئي هـــذا أسطواني وإن إمكانية الدوران حول الرابطة سيجما (C-C) خاصية مهمة جداً لكـــل مركبات الكربون .

تصنيف المركبات العضوية :-

تصنف المركبات العضوية إلي ثلاث مجاميع رئيسية :-

1- الأليفاتية :

أ- غير الحلقية : سلسلة الكربون مفتوح .

ب- الحلقية : سلسلة كربون مغلقة . وتشابه المجموعة الأولي (أ) فـــي معظـــم خواصها .

2- المركبات الأروماتية : هي مركبات حلقية تحتوي علي حلقة بنزين علــــي الأقـــل وتدخل أيضاً تحت هذه المجموعة من المركبات ، مركبات أرماتية لابنزينية .

3- الحلقية (غير المتجانسة) : هذه المركبات حلقية الشكل تحتوي في الحلقة ذرات عناصر أخري بجانب الكربون وفي بعض الحالات قد لا تحتوي الحلقة علي أي ذرة كربون .

ميكانيكية التفاعلات العضوية :-

لقد أجريت دراسات عديدة حول ميكانيكيات التفاعلات الكيميائيـــة العضـــوية . والميكانيكية خطوط فعلية أو فرضية يتبعها التفاعل الكيميائي . ان المعادلة الكيميائيـــة تبين المواد المتفاعلة والناتجة للتفاعل ولكنها لا تعطي فكرة عن كيفية حدوث التفاعل . ويحدث كثير من التفاعلات عن طريق نواتج وسطية يمكن أو لا يمكن عزلها . وعندما يتكون ناتج من جراء تصادم المواد المتفاعلة ولا تتكون النواتج النهائية عـــن طريـــق نواتج وسطية تعرف مثل هذه التفاعلات بأنهـــا ذات خطـــوة واحـــدة . الا ان معظـــم التفاعلات معقدة حيث يتم خلال عدة خطوات تفاعل .

والميكانيكيات عموماً هي نظريات وضعت لتفسير الحقائق التي يتم الحصول عليها عن طريق التجارب . والدراسات الميكانيكية تتضمن أيضاً طبيعة " الحالة الانتقالية " التـــي تؤدي إلي تكوين نواتج وسطية ومن ثم إلي النواتج النهائية . ويمكن تفسير المعلومات العملية المستقاة من التجارب بأكثر من ميكانيكية واحدة قد تبدو جميعها مقبولة . وعلي أي حال فإن قبول أية واحدة منها يعتمد علي مدي اتفاق النتائج من الناحيتين النظريـــة والعملية . وتوجد في الوقت الحاضر عدة طرق عملية يمكن مـــن خلالهـــا تشـــخيص الميكانيكية المقبولة . وتتضمن هذه :

1- الحركيات : الدراسات الحركية تهتم بسرعة التفاعلات وتعتبر من أكثر الطرق العامة في تشخيص ميكانيكية التفاعل .
2- تشخيص جميع نواتج التفاعل .
3- الكشف عن أو فصل النواتج الوسيطة ومن الطرق الخاصة في الكشـــف عـــن النواتج الوسيطة تجارب كمش " تصيد النواتج الوسيطة " .
4- تأثير تغيير تركيب المواد المتفاعلة علي سرعة التفاعل .
5- تأثير تغيير المذيب علي سرعة التفاعل .
6- الأدلة من الكيمياء الفراغية .
7- استعمال النظائر . هذه الطرق مفيدة جداً خاصة في تتبع الدور الذي تلعبه ذرة معينة في التفاعل .
8- استعمال تجارب العبور .

لنفحص بصورة مفصلة ما يحدث لمركب يحتوي علي روابط تساهمية عنـــدما يعـــاني تفاعلاً كيميائياً :

نأخذ التفاعل التالي :-

$$Y + R - X \longrightarrow Y - R + X$$

حيث كل من **YR , RX** جزئية تساهمية . ويتضح من هـــذا التفاعـــل أن الرابطـــة **(R – X)** قد انكسرت وتكونت محلها الرابطة الجديدة **(Y – R)** . ان ميكانيكيـــة

التفاعل هذه تعتمد علي الطريقة التي يتم فيها انكسار الرابطة . وهناك ثلاثة احتمالات لحدوث الانكسار . ونتيجة للدراسات العديدة فقد ظهر أن الطريقة التي يتم خلالها انكسار الرابطة تعتمد علي طبيعة (R) , (X) , (Y) وكذلك علي ظروف التجربة :-

<u>أولاً : احتفاظ كل من الذرتين بأحد الكتروني الرابطة التساهمية R_X :</u>

$$R \div X \longrightarrow R + X$$

ولتوضيح هذا النوع من انكسار الرابطة يمكن استعمال سهم مقوس بنصف رأس للدلالة علي انتقال إلكترون واحد (⌒)

$$R \div X \longrightarrow R^{\cdot} + X^{\cdot}$$

$$Y^{\cdot} + R \div X \longrightarrow Y \div R + X^{\cdot}$$

ان هذه الطريقة في انكسار الروابط تؤدي إلي ما يسمي " بالجذر الحر " والانكسار من هذا النوع يسمي " بالإنشطار المتجانس **Homolytic cleavage** " . والجذور الحرة هي ذرات أو جزيئات تحتوي علي إلكترون منفرد مثل المثيل ($CH^{\cdot}_3$) . ان معظم هذه الجذور تكون متعادلة كهربائياً وتسلك ككواشف باحثة عن الإلكترونات وهي فعالاً جداً . وعندما تكون هذه الجذور الحرة مستقرة فإن استقرارها يرجع الي الرزونانس . أن الجذور الحرة تكون بارا مغناطيسياً أي أنها تمتلك عزوماً مغناطيسية دائمة صغيرة ، وذلك بسبب وجود الإلكترون المنفرد . ويستفاد من هذه الصفة في الكشف عن الجذور الحرة . والجذور ثنائية الإلكترون معروفة أيضاً . وهذه الأنواع من الجذور تحتوي علي زوج من الإلكترونات المنفردة (غير المزدوجة) مثل جذر المثلين ($: CH_2$) .

وبصورة عامة : ان تفاعلات الجذر الحر تحدث بمساعدة مركبات من شـأنها توليد جذور حرة ، أو بواسطة الضوء أو بالحرارة . علاوة علي ذلك فإن التفـاعلات التـي تتبع ميكانيكية الجذر – الحر تتثبط بوجود مركبات تعرف بقابليتها علي الاتحاد السريع مع الجذور الحرة .

ثانياً : ذرة أو مجموعة (R) تحتفظ بالمزدوج الإلكتروني :

هذه التفاعلات يمكن وصفها بالشكل التالي :

$$R - X \longrightarrow R^{-} + X^{+}$$

$$Y^{+} + R - X \longrightarrow Y - R + X^{+}$$

ويعرف مثل هذا التفاعل " بالانتشار غير المتجانس " ويطلق علي **Y** كاشفاً (باحثاً عن الإلكترونات) أو كاشف كاتتويد حيث يحاول تقبل إلكترونين من **R** ومشاركتها معه . كذلك فإن الكاشف الباحث عن الإلكترونات يهاجم الجزيئة في النقطة التي تكون فيهـا الكثافة الإلكترونية في أعلاهما فعندما يثار تفاعـل الإحـلال لكاشـف باحـث عـن الإلكترونـات يعـرف التفاعـل بتفاعـل إزاحـة باحـث عـن الإلكترونـات **SE** (**Substitution = S** = إحلال ، **Electrophilic = E** = إلكتروفيلي) وعنـدما تحمل R^{-} شحنة سالبة علي ذرة كربون أي أن يكون له مزدوج إلكتروني غير مشترك ، فإن هذه المجموعة تدعي ب " كاربانيون " **Carbanion** . ان المعلومات العمليـة الكثيرة تؤكد أن الكاربانيون هو ربـاعي السـطوح يحتـل زوج الإلكترونـات أحـد أوربيتالات SP^{3} الأربعة فيه .

والتميز بين هذا النوع من انكسار الرابطة يستعمل سهم برأس كامل (↶) للدلالة علي انتقال مزدوج إلكتروني .

$$R \div X \longrightarrow R^{-} + X^{+}$$

$$Y^{+} + R \div X \longrightarrow Y \div R + X^{+}$$

<u>**ثالثاً : ذرة أو مجموعة R تفقد المزدوج الإلكتروني المشترك :-**</u>

ويمكن توضيح ذلك بالمثال الثاني :-

$$R \div X \longrightarrow R^{+} + X^{-}$$

$$Y: + R \div X \longrightarrow Y \div R + X^{-}$$

أي أن المزدوج الإلكتروني يبقي مع **X** يعكس ما يحدث في تفاعلات من النوع .

ثانياً : أن هذا النوع من انكسار الرابطة يعرف أيضاً " بالإنتشـــار غيـــر المتجـــانس " ويسمي **Y** كاشفاً باحثاً عن النواة أو كاشف " أنايونويـــد " **Anioniod** قـــادراً علـــي تجهيز المزدوج الإلكتروني .

والكاشف الباحث عن النواة يهاجم عادة نقطة ذات كثافة منخفضة في الجزيئة . تعرف الفاعلات التي تثار بكاشف باحث عن النواة بتفاعلات إزاحة باحثة عن النواة (**SN**) (**Substitution = s** = إحلال ، **Nucleophilic** = باحث عن النواة) وتســـمي المجموعة R^{+} أيون كاربونيوم **Carboniumion** . وأيـــون الكـــاربونيوم مثلـــث مستوي تحصر المدارات الثلاث فيما بينها زاوية **120** ^{o} . وبسبب الشحنة التي يحملها الكاربونيونات (R^{-}) وأيونات الكاربونيوم (R^{+}) تكون عادة فعالـــة جـــداً وغيـــر مستقرة . واعتماداً علي طبيعة الكاشف الذي يثير التفاعل وعلي طبيعة المادة المتفاعلة معه . يمكن تمييز ثلاثة أنواع رئيسية من التفاعلات الكيميائية العضوية هي : تفاعلات إضافة وإزاحة وحذف وندرج أدناه بعض الأمثلة المبســـطة لكـــل نـــوع مـــن أنـــواع التفاعلات .

<u>**أ- تفاعلات الإضافة :-**</u>

تتم تفاعلات الإضافة مع المركبات غير المشبعة . فالجزيئات غيـــر المشـــبعة تكون قادرة علي تقبل إلكترونات (أي ذرات أو مجموعات لها شحنة سالبة _ كما في (Y^{-}, R^{-}) دون أن تؤثر علي إعداد مدارات غلاف التكافؤ أو التوزيع الإلكترونـــي

ويتوضح مثل هذه التفاعلات في المركبات العضوية المحتوية علي روابط مزدوجة أو ثلاثية .

$$CH_3CH = CH_2 + Br_2 \xrightarrow[\text{الكلوروفورم}]{\text{في مذيب}} CH_3 - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} \quad CH_2Br$$

$$\text{(ميثلين سايكلوبنتان)} + HOH \xrightarrow{H \; 25^o} \text{(ميثيل سايكلوبنتانول)}$$

ميثلين سايكلوبنتان (CH_2 =) — ميثيل سايكلوبنتانول (CH_3, OH)

$$CH_3 - \overset{\overset{O}{||}}{C} - H \xrightarrow{HCN} CH_3 - \underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{O-H}{|}}{C}} - H$$

ب- تفاعلات الإحلال (الاستبدال) :

يحدث تفاعل الإحلال عندما تحل ذرة أو مجموعة (كاشـف) محـل ذرة أو مجموعة في جزئية المادة المتفاعلة .

الأسئلـــــة

1- ما هي الخاصيتين الأساسيتين للمجموعة الفعالة ؟

2- ارسم تراكيب لويس للجزيئات التاليــة : F_2 , H_2S , H_2 , HCl , HCCH موضحاً الروابط القطبية واتجاه الاســتقطاب وذلــك بوضـــع δ^- ، δ^+ علي الذرتين المناسبتين .

3- اشرح سبب الاختلاف الكبير بين درجة غليان كحول الاثيلي (78^o) م وثنائي مثيل الأثير (- 24^o) م علي الرغم من أن لهمـــا نفـــس الصـــيغة الجزيئيـــة C_2H_6O .

4- لأي من المركبين في كل من أزواج المركبات التالية أصرة هيدروجينية أقوي :

أ - H_2O , H_2S ب - HCl , HF ج- HF , H_2O

5- ما هو عدد المدارات المهجنة المتكونة من تهجين المدارات الذرية التالية . ثـــم ارسم الشكل الهندسي لهذه المدارات .

أ - واحد s وثلاثة p

ب- واحد s واثنان p

ج- واحد s وواحد p

6- للأكسجين التوزيع الإلكتروني التالي :-

1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑

استنتج زوايا الروابط في HOH مفترضاً أن المدارات الذرية غير مهجنة .

ان زوايا الروابط الحقيقية في HOH هي 105^o وهي مقاربة لزوايـــا هـــرم رباعي السطوح المنتظم 109^o وضح ذلك .

7- عرف المصطلحات التالية :

أ- المدار الذري ب- مزدوج إلكتروني غير مشترك

ج- مدار هجيني .

8- بين تهجين وشكل مدار الذرة التي تحتها خط في كل من المركبات التالية :

أ- CF_4 ب- H_2S ج- NF_3

د- BCl_3 هــ- OF_2

9-وضح بصيغ المفاهيم المتوفرة لديك ، كيف تعلل ان المدارات sp^3 شـكلاً (ذا أبعاد ثلاثة) و sp^2 مسطحاً و sp خطياً .

10- تحتوي المركبات العضوية التالية علي مجاميع فعالة ، عين كل من المجاميع وأذكر اسم المجموعة .

O
||
H H H
$CHCHCH_2OH$
| |
HO OH

O
||
$CH_3SCH_2CH_2CHCOH$
|
NH_2

H_3C CH_3 CH_3 CH_3
| |
H_2 CH= CH- C = CH – CH = CHC=CHCH$_2$OH
H_2 CH_3
H_2

الباب الثانى
الهيدروكربونات المشبعة
[الألكانات]



الباب الثاني

" الهيدروكربونات المشبعة "

(الألكانات ALKANES)

تعرف المركبات العضوية التي تتكون من كربون وهيدروجين فقط بالهيدروكربونات ، وهي مشبعة وغير مشبعة . والألكانات أو البارافينات هي هيدروكربونات مشبعة ، ويوجد العديد منها في الطبيعة مثل البترول .

الصيغة التركيبية :-

الميثان أبسط الألكانات ، صيغته الجزيئية CH_4 يمكن تمثيله بالصيغة البنائية المستوية (أ) أو بالصيغة المجسمة (ب)

```
        H                          H
        |                          |
H  ——   C —— H                     C
        |                      H / | \ H
        H                          H
       ( أ )                      ( ب )
```

ويستدل من دراسة تفاعلات الميثان أن جميع ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون متكافئة من حيث الموقع . فإحلال ذرة كلور محل ذرة هيدروجين في الميثان يعطي مركباً واحداً فقط صيغته CH_3Cl . كما أن إحلال ذرتي كلور محل ذرتي هيدروجين في الميثان يعطي مركباً فقط صيغته CH_2Cl_2 كما يلي :

```
        H                          Cl
        |                          |
H  ——   C —— H                     C
        |                      H / | \ H
        H                          Cl
       ( أ )                      ( ب )
```

الأشباه الجزيئية (الأيزومرات) في الألكانات :-

عند استبدال ذرة هيدروجين مجموعة مثيل (CH_3) في جزيئة الميثان نحصل علي ألكان جديد : الإيثان (CH_3CH_3) . وفي حالة احتواء الألكان علـــي ثلاثـــة أو أكثر من ذرات الكربون فإن استبدال احدي ذرات الهيدروجين بمجموعة مثيل يــؤدي إلي تكوين أكثر من تركيب مميز واحد . واستبدال الهيدروجين الطرفي للبروبان يعطي البيوتان (1) أما استبدال الهيدروجين الوسطي فيعطي الأيزوبيوتان (2) .

```
   H   H   H                      H   H   H
   |   |   |                      |   |   |
H - C - C - C - CH3          H - C - C - C - H
   |   |   |                      |   |   |
   H   H   H                      H  CH3  H
```

هيدروجين طرفي

(1) بيوتان　　　　(2) أيزوبيوتان

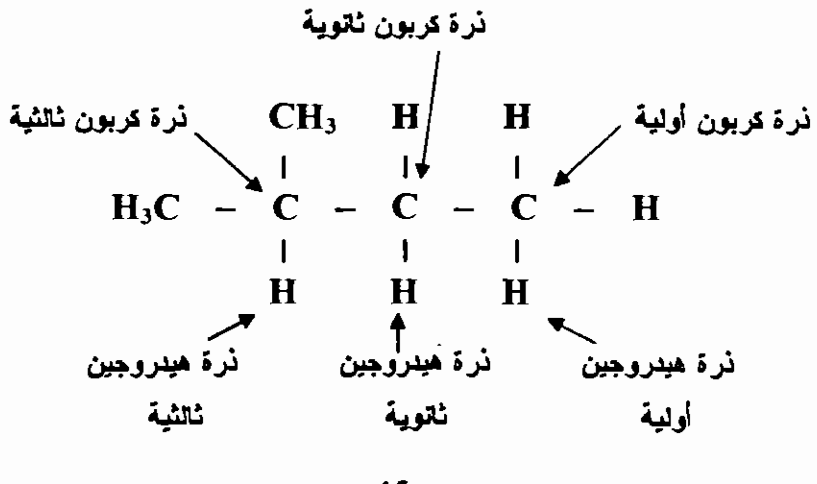
وعند مقارنة (1) و (2) نجد أن المركب (1) سلسلة كربون مستقيمة والمركـــب (2) سلسلة كربون متفرعة . ولهذين المركبين نفس الصيغة الجزيئية ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية . تعرف المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية وصـــيغ بنائيـــة مختلفة بالأشباه الجزيئية (**isomers**) .

ولو أخذنا البيوتان وأجرينا نفس الخطوات السابقة علية نجد أن في هذه الحالة ان استبدال ذرة هيدروجين في البيوتان (بنوعيه) سوف يؤدي الي حصول ثلاثة أشباه جزيئية . فإن استبدال ذرة هيدروجين طرفية في (1) يؤدي الي تكوين البنتان (3) . أما استبدال احدي ذرات هيدروجين ذرة الكربون الثانية (لا فرق إذا كانت الثانية مـــن اليمين أو من اليسار) فإن الناتج هو الشبيه الجزيئي الأيزوبنتان (4) . أما اســـتبدال ذرة الهيدروجين الوسطية في المركب (2) يعطي النيونبتان (5) .

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}
&
\begin{array}{l} CH_3\,CH\,CH_2\,CH_3 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_3 \end{array}
&
CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_3 \\
(5) & (4) & (3)
\end{array}
$$

لجميع هذه المركبات الصيغة الجزيئية (C_5H_{12}) وهي مركبات حقيقية ويمكن عزلها من البترول وتختلف هذه الأشباه في درجات انصهارها وغليانها وكذلك في خواصــها الفيزيائية الأخرى . وعند فحص هذه المركبات نجد أن ذرات الكربــون فيهـا غيــر متكافئة من حيث الموقع وكذلك ذرات الهيدروجين المرتبطة بها .

وتعرف ذرة الكربون التي تحمل ثلاث ذرات هيدروجين وبذرة كربون أوليــة (1^o) (Primary) (أ) أما ذرة الكربون الثانوية (2^o) (Secondary) ترتبط بــذرتي كربــون ذرتــي هيــدروجين . وهكــذا فــإن ذرة الكربــون الثالثيــة (3^o) (Tertiary) مرتبطة بثلاث ذرات كربون وذرة هيــدروجين واحــدة . أمــا بالنسبة لذرات الهيدروجين : فالتي تكون مرتبطة بذرة كربون أولية ، تســمي بــذرة هيدروجين أولية (1^o) والمرتبطة بذرة كربون ثانوية تسمي بذرة هيدروجين ثانويــة (2^o) وهكذا بالنسبة لذرة الهيدروجين ثالثية (3^o) . وعليه فإن المركب أيزوبنتــان (4) يحتوي علي ثلاث ذرات كربون أولية وذرة كربون ثانوية وذرة كربون ثالثية . وفيما يلي مثال علي أنواع ذرات الكربون والهيدروجين .



وبنفس الطريقة يمكن تصنيف ذرات الكربون والهيـدروجين فـي بقيـة المركبـات العضوية . أما المركب نيوبنتان (5) فإنه يحتوي علي أربعة ذرات كربـون أوليـة مرتبطة بذرة كربون رباعية (**Quaternary**) (4^{o}) . وبتعبيراً آخر ذرة كربـون مرتبطة بأربع ذرات كربون أخري . وسوف نجد عند دراسـتنا لصـفات المركبـات العضوية وفاعلية المجاميع الفعالة المرتبطة بها اختلافاً في سلوك هذه الأنواع المختلفة من ذرات الكربون والهيدروجين .

تسميـة الألكانـات : -

تسمية المركبات العضوية تكون علي الطريقـة الرسـمية (قواعـد النظـام العالمي) الموضوعة من قبل الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (**IUPAC**) وهي طريقة نظامية معتمدة علي أسس . بالإضافة الي هذه الطريقة توجـد طريقتـان أخريان في تسمية الألكانات . وفي جميع هذه الطرق تنتهي أسماء مركبات هذا النصف من المركبات العضوية بالمقطع أن (**ane**) . إن الطريقة العادية التي سبق أن ذكـر تحت الأيزومرات تعتمد في التمييز بين الأشباه الجزيئية لألكان معين علـي اسـتعمال مقاطع أو حروف خاصة تسبق الاسم . فيسبق اسم الألكان غير المتفرع لفظة -**n** من (**normal**) أو – **iso** كما في الأيزوبيوتان أو **neo** كما في نيونبتان . وتصبح هذه الطريقة صعبة التطبيق عندما يزداد عدد الأشباه الجزيئيـة مـع ازديـاد عـدد ذرات الكربون في الألكان .

الطريقة الثانية في التسمية علي اعتبار الألكانات مشتقة من الميثان . ويسمي الألكـان عندئذ بتسمية مجاميع الألكيل التي حلت محل ذرة هيدروجين أو أكثـر فـي الميثـان مشفوعة بلفظة ميثان كما يلي :

$$\underset{\text{ميثان}}{CH_4 \ (H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H)}\ ,\quad \underset{\text{مثيل ايثل ميثان}}{CH_3CH_2CH_2CH_3}\ ,\quad \underset{\text{ثنائي مثيل ايثل ميثان}}{CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2CH_3}$$

بعض أسماء مركبات الألكان غير المتفرعة :-

الاسم	الصيغة الجزيئية	الصيغة التركيبية
ميثـــــان	CH_4	H H – C – H H
ايثـــــان	C_2H_6	CH_3CH_3
بروبـــان	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$
بيوتـــان	C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
بنتـــــان	C_5H_{12}	$CH_3\ (CH_2)_3\ CH_3$
هكســـان	C_6H_{14}	$CH_3\ (CH_2)_4\ CH_3$
هبتـــــان	C_7H_{16}	$CH_3\ (CH_2)_5\ CH_3$
أوكتـــان	C_8H_{18}	$CH_3\ (CH_2)_6\ CH_3$
بونـــــان	C_9H_{20}	$CH_3\ (CH_2)_7\ CH_3$
دكـــــان	$C_{10}H_{22}$	$CH_3\ (CH_2)_8\ CH_3$
أوندكسان	$C_{11}H_{24}$	$CH_3\ (CH_2)_9\ CH_3$
دودكـــان	$C_{12}H_{26}$	$CH_3\ (CH_2)_{10}CH_3$

فذرة الكربون باللون الداكن تعتبر نواة المركب : ذرة كربون الميثان . وهذه الطريقـــة تفشل كلما ازداد عدد ذرات الكربون في مجاميع الألكيـــل . ولنرجـــع الــــي الطريقـــة النظامية في تسمية الألكانات .

<u>ويمكن إتباع القواعد التالية في التسمية :-</u>

1- نختار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون ويعطي اسم الألكان المقابل .

2- ترقم هذه السلسلة من الطرف الذي يعطي المجاميع المعوضة أو الفروع أصغر الأرقام .

```
       6    5     4     3     2    1
   CH3 CH CH2 CH2 CH    CH CH3
         |                  |     |
   CH3CH2        CH3CH2  CH3
    8    7
```

3- تعطي المجاميع المعوضة أسمائها وتعين مواقعها بأرقام ذرات الكربون التي تحملها علي السلسلة .

4- يستعمل المقطع ثنائي (داي – di) أو ثلاثي (تراي – tri) أو رباعي (تترا – tetra) – قبل اسم المجموعة المعوضة إذا تكرر وجودها مرتين أو ثلاث أو أربع مرات ...... الخ .

مثـــال :

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad CH_3 \\
\quad\ {}^{3}\ |\ {}^{2}\quad\ {}^{1} \\
CH_3\ C\ CH_2\ CH_3 \\
\quad\ {}^{4}\ |\quad {}^{5}\quad\ {}^{6}\quad {}^{7}\quad\ {}^{8} \\
\quad CH_2\ \ CH\ \ CH\ CH_2\ CH_3 \\
\quad\quad\quad\ \ |\quad\quad |\\
\quad\quad\quad CH_3\ \ CH_2CH_3
\end{array}
$$

الحـــل : -

1- ان أطول سلسلة كربون مستمرة في المركب هي ثمانية ، ولذلك يجب أن تعطي الاسم أوكتان (**Octane**) .

2- لقد تم ترقيم السلسلة من الطرف الذي يعطي المجاميع المتفرعة أصغر الأرقام.

3- يعين الآن نوع المجاميع وعدد تكرارها . إن مجموعة المثيل مكررة ثلاث مرات ومجموعة الأثيل مرة واحدة . لذا يصبح اسم المركب .

2 ، 3 ، 5	– ثلاثي مثيل	– 6 – اثيل	– أوكتان
ان هذه الأرقام تصف تصف لنا مواقع المجاميع	**عدد تكرار المجموعة**	**عدد الكربون في أطول سلسلة**	**اسم العائلة**

وسوف نجد بعض الأمثلة في نهاية الفصل تتعلق بتسمية المركبات .

السلسلـــة المتناظـــرة :-

عند النظر الي صيغ عدد متتال من الألكانات نلاحظ أن صيغة الواحـــد منهـــا تختلف عما يليه أو يسبقه بمجموعة (CH_2) كما هو واضح في سلســـلة الألكانـــات التالية CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_4H_{10} ... الخ

وتسمي المركبات التي تختلف الواحد عما يليــه أو يســبقه بـــــ (CH_2) بالسلســـلة المتناظرة وأي مركب من مركباته يدعي متشاكل . ويمكن تمثيل الألكانـــات بالقـــانون العام C_nH_{2n+2} حيث n عدد صحيح . وفيما يلي مثال يوضح هذا :

<u>البنتان :</u> حيث يحتوي علي خمسة ذرات كربون ، ولذلك فصيغته الجزيئية الخاص به

$$C_2\ H_{12} = C_5H_2 \times 5 + 2$$

الخواص الفيزيائية :-

الألكانات من ($C_1 - C_4$) غازات في الظروف العادية ومـــن ($C_5 - C_{17}$) سوائل ومن C_{18} فما فوق مواد صلبة . ويظهر أن الزيادة في نسبة الكربون يرافقهـــا تغير مناسب في الغليان والانصهار والكثافة واللزوجة كما يلي :

تتألف جزيئات الألكانات كما سبق ذكره من الكربون والهيدروجين ، لذلك فإنها لا تحتوي علي روابط قطبية وبالتالي فإن هذه الجزيئات لا تكون قطبيـــة . ان القـــوة الوحيدة التي تربط جزيئات الألكانات هي قوي فاندرفال الضعيفة . والألكانات لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في الأيثر . ويرجع سبب ذلك الي ان الألكانـــات مركبـــات لا قطبية ولذلك لا تذوب في المذيبات اللاقطبية مثل الأيثر والبنزين أو المذيبات الضعيفة القطبية مثل الكلوروفورم .

درجات غليان بعض الألكانات :-

الألكان	عدد ذرات الكربون	درجة الغليان
ميثـــــان	1	161.7 -
ايثـــــان	2	88.6 -
بروبـــان	3	42.0 -
بيوتـــان	4	0.5 -
بنتـــــان	5	36.1 -
هكســـان	6	68. -
هبتـــان	7	98.4
أوكتـــان	8	125.7
بونـــــان	9	150.8
دركـــان	10	174. -
أوندكـــان	11	195. -
دودكـــان	12	216 . -
تراي دكان	13	235.4 -

تحضيـــر الألكانـــات :-

ان الوقود المستعمل للسيارات (يعرف بالبنزين) هو خليط من عدة ألكانات . ولتقارب درجات غليان هذه المركبات فإن الحصول علي مركب ألكان معين بصـــورة نقية من هذا الخليط يكون صعباً . لذلك وللحصول علي مركبات نقية يجب الاعتمـــاد علي طرق التحضير التي قد تعطي المركب نقياً أو مصحوباً بنسب ضئيلة من مركبات أخري يمكن عزلها بسهولة . وتوجد عدة طرق لتحضير الألكانات :

أ- هدرجة الألكينات :-

تتفاعل الألكينات مع الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل فلـــز النيكـــل أو البلاتين منتجة الألكانات .

$$>C=C< + H_2 \xrightarrow{Pt} -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-$$

الكين الكان

وتجري هذه التفاعلات غالباً بإذابة الألكين أولاً في مذيب مثل الكحول ثم إضافة العامل المساعد وإمرار تيار من الهيدروجين في هذا الخليط في جهاز محكم وتحت ضغط .

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow[\text{كحول الأثيل}]{H_2/Ni} CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-\underset{H}{CH_2} \equiv (CH_3)_2CH-CH_3$$

ب- اختزال هاليدات الألكيل :-

يمكن إجراء هذا التفاعل بعدة طرق :

1- الاختزال بواسطة الزنك وحامض معدني :

ان معظم هاليدات الألكيل تتفاعل مع الزنك في محلول حامضي منتجة الألكان المقابل حيث يحل الهيدروجين المتحرر من قبل الحامض في الزنك محل الهالوجين في هاليد الألكيل .

$$2R-X + Zn \xrightarrow{2H^+} 2R-H + ZnX_2$$

$$2CH_3CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[Zn]{2H^+} 2CH_3CH_2CH_2CH_3 + ZnBr_2$$

2- الاختزال بواسطة هيدرات الفلزات :-

تختزل هاليدات الألكيل الأولية والثانوية بسهولة الي الألكانات بواسطة هيدريد الليثيوم الألمونيوم ($LiAlH_4$) . أما بوروهيدريد الصوديوم ($NaBH_4$) فإنه يختزل

الهاليدات الثانوية والثالثية ولا يختزل الهاليدات الأولية . أما ثلاثـــي فنيـــل القصـــدير ($Snph_3$) فإنه يختزل أنواع الهاليدات الثلاثة .

3- هدرجة هاليدات الألكيل :

تهدرج هاليدات الألكيل بوجود عامل مساعد . ومن أهمها ، فلز البالديوم علي الفحم أوريني- نيكل (**Rany – Nickel**) .

$$R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \xrightarrow{H_2\,/\,pd-C} R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$$

4- الاختزال بواسطة اليود - حامض الهيدروكلوريك :

يمكن اختزال يوديات الألكيل وذلك بتسخينها مع حامض الهيدروكلوريك فـــي درجة **150** ^{0} م .

$$R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-I + HI \xrightarrow{150\ C^{\circ}} R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$$

$$CH_3CH_2\underset{\underset{I}{|}}{CH}CH_3 + HI \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

ج - استعمال كواشف جرينيارد (Grignard) :

تتفاعل هاليدات الألكيل في الأيثر الجاف مع فلز المغنســيوم مكونــة كاشــف جرينيارد (**RMgX**)

$$R-X + Mg \xrightarrow{\text{ايثر}} RMgX$$

عند معاملة هذا الكاشف مع الماء أو محلول حامض مخفف فإنه يتحلل الـــي الألكـــان المقابل .

$$RMgX + H_2O \longrightarrow RH + Mg\,(\,OH\,)\,X$$

د- تفاعل فورتز (wurtz)

تتفاعل هاليدات الألكيل (وتفضل البروميدات أو اليوديدات) مع فلز الصوديوم في الأيثر منتجة ألكانات يصبح فيها عدد الكربون ضعف عددها فـــي هاليـــد الألكيـــل المتفاعل .

$$R - X + R - X \xrightarrow{2Na} R - R - 2NaX$$

$$2CH_3 - \underset{|}{\overset{CH_3}{CHBr}} \xrightarrow{2Na} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH\,(\,CH_3)_2 + 2NaBr$$

أي أن الألكان الناتج سوف يحتوي دائماً علي عدد زوجي من الكربون وان الجزيئـــة تكون متناظرة .

ومن الممكن إجراء التفاعل بين هاليدي الكيل مختلفين وفي هذه الحالة يكـــون النـــاتج خليطاً معقداً من الألكانات إضافة الي مواد جانبية أخري .

$$R - X + \acute{R} - X \xrightarrow{2Na} R - R + R - \acute{R} + \acute{R} - \acute{R} \;.........$$

لذلك لا يفضل استعمال خليط من الهاليدات لهذا الغرض .

وقد أقترحت لتفاعل فورتز الميكانيكيتين التاليتين :-

1- أيونيـــــة :

$$CH_3CH_2Br + 2Na \longrightarrow CH_3CH_2^- : Na^+ + NaBr$$

$$CH_3CH_2^-Na^+ + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + NaBr$$

2- الجزر الحر :

$$CH_3CH_2Br + Na^{\bullet} \longrightarrow CH_3CH_2^{\bullet} + NaBr$$

$$CH_3CH_2^{\bullet} + CH_3CH_2^{\bullet} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

هـ - طريقة كوري – هاوس (Cory-House) :-

ان هذه الطريقة بمعادلتها العامة مشابهة لتفاعل فورتز الا أنها أعـــم اذ يمكـــن بهذه الطريقة تفاعل هاليدين الكيل مختلفين .

$$R - X + \acute{R} - X \xrightarrow{\text{عدة خطوات}} R - \acute{R}$$

ويتم هذا الازدواج بتحويل أحد هاليدي الألكيل الي ملح الليثيوم النحاسي (R_2CuLi) بخطوتين : أولاً مفاعلة هاليد الألكيل مع فلز الليثيوم في الأيثير (قارن هذه التفاعل مع تفاعل جرينيارد)

$$RX + Li \longrightarrow \underset{\text{ألكيل الليثيوم}}{RLi} + LiX$$

ومن ثم يعامل الليثيوم الناتج مع يوديد النحاسوز (CuI) ليتحول الي

$$2RLi + CuI \longrightarrow \underset{\text{ثنائي ألكيل الليثيوم النحاسيك}}{R_2CuLi} + LiI$$

وعند معاملة هذا الكاشف مع هاليد الكيل آخــر (Ŕ X) فـــإن ازدواج مجمـــوعتي الألكيلي تأخذ طريقها في تكوين الألكان :

$$R_2CuLi + \acute{R}X \longrightarrow R-\acute{R} + RCu + LiX .$$

ومثال علي هذا التفاعل :

$$CH_3I + 2Li \longrightarrow CH_3Li + LiI$$

$$2CH_3Li + CuI \longrightarrow (CH_3)_2CuI + LiI$$

$$(CH_3)_2CuLi + CH_3CH_2CH_2I \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

لهذه الطريقة تطبيقات عديدة أخري في مجال تحضير المركبات العضوية ، وخاصـــة تلك التي تتطلب تكوين رابطة – كربون .

و- طريقة كولب (التحلل الكهربائي) :

ان التحلل الكهربائي لمحلول مركز لملح الصوديوم أو البوتاســيوم لحـــامض كاربوكسيلي أو لخليط من حامضي كاربوكسيلي – ينتج ألكان .

$$\acute{R}CO_2K + RCO_2K + 2H_2O \longrightarrow \acute{R}-R + 2CO_2 + H_2\uparrow + KOH$$

ز- ازدواج بورانات الألكيل (Alkyl boranes) :-

يمكن استعمال هذه الطريقة المفيدة لتحضير ألكانات ذات سلسلة كربون طويلة . وتعتمد هذه الطريقة علي إضافة ثنائي البوران الي الرابطة المزدوجة في الأليفينـــات ثم معاملة ناتج الإضافة مع محلول نترات الفضة وهيدروكسيد الصوديوم فـــي درجـــة حرارة الغرفة كما في المثال التالي :-

$$6CH_3CH_2CH_2CH_2C = CH_2 \xrightarrow{2B2H6} [CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2]_3 B$$

$$CH_3(CH_2)_5 - (CH_2)_5 CH_3 \xleftarrow[NaOH]{AgNO3}$$

الخواص الكيميائية للألكانات :

ان عدم قطبية روابط الكربون – الكربون وروابط الكربون – الهيدروجين وطاقاتها العالية وعدم وجود الكترونات غير مشتركة في جزيئاتها جعل الألكانات مركبات خاملة تجاه الكثير من الكواشف في درجة حرارة الغرفة . فهي لا تتأثر بالقواعد القوية مثل **KOH** ولا بالحوامض القوية مثل حامض الكبريتيك ولا بالعوامل المؤكسدة مثل البرمنجنات ولا بالعوامل المختزلة مثل هيدريد الليثيوم الألمنيوم ($LiAlH_4$) . لذلك سميت بارافينات دلالة علي خمولها الكيميائي . ولكن استقرارها وخمولها الكيميائي جعلاً منها مذيبات جيدة وخلق لها استعمالات واسعة في الصناعة .

أ- تفاعلات الألكانات مع الهالوجينات (الهلجنة) :

تتفاعل الألكانات مع الكلور أو البروم (الهالوجينات بصورة عامة) عند مزجها في درجات حرارة عالية أو بوجود الضوء أو عامل مساعد . وتعتمد نسبة الهلجنة علي كمية الهالوجين المستعمل . مثلاً عند كلورة الميثان فإن احتمال استبدال جميع ذرات هيدروجين الميثان بذرات الكلور يعتمد علي نسبة الكلور . ويمكن الحصول علي جميع مشتقات الميثان المكلورة حسب كمية الكلور الداخلية في إناء التفاعل .

$$\underset{\text{ميثان}}{CH_4} + \underset{\text{هالوجين}}{X_2} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{هالوميثان}}{CH_3X} + \underset{\text{ثنائي هالوميثان}}{CH_2X_2} + \underset{\text{ثلاثي هالوميثان}}{CHX_3} + \underset{\text{رباعي هالوميثان}}{CX_4} + \underset{\text{هاليد هيدروجين}}{HX}$$

ويسمي التفاعل من هذا النوع – حيث تحل مجموعة أو ذرة محل مجموعة أو ذرة أخري بتفاعل الاستبدال (**Substitution reaction**) . أما في الألكانات الأعلى فإن ناتج التفاعل مع وزن مكافئ واحد من الكلور (أو أي هالوجين آخر) يكون ناتج التفاعل مع وزن وكافئ واحد من الكلور (أو أي هالوجين آخر) يكون خليطاً من جميع الأشباه الجزيئية (أيزومرات) أحادية الهالوجين المحتملة ، إلا ان نسب هذه الأيزومرات لا تكون متساوية ، وذلك بسبب اختلاف سرعة تفاعل الهيدروجين الأولي عن الثانوي والثالثي . وتتبع الفعالية الترتيب التالي :-

هيدروجين ثالثي (3^o) > هيدروجين (2^o) > هيدروجين (1^o)

فعند كلورة الأيزوبيوتان مثلاً في درجة **300** °م نحصل علي خليط من الأيزومرين أحادي الكلور هما :

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3CHCH_3 \end{array} \xrightarrow{Cl_2} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3CHCH_2Cl \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3CCH_3 \\ | \\ Cl \end{array}$$

وبما أن الأيزوبيوتان يحتوي علي ذرة هيدروجين ثالثية واحدة وتسعة ذرات هيدروجين أولية . فإذا حسبنا نسبة ناتجي الاستبدال علي أساس تكافؤ ذرات الهيدروجين في سرعة الاستبدال فإن الحسابات الاحصائية تظهر أن نسبة تكون (ب) الي (أ) هو (90) الي (10) ولكن النموذج الفعلي لهذا التفاعل هو **67 %** من الأيزومر (ب) و **33 %** من الأيزومر (أ) . وتظهر هذه النتيجة أن سرعة استبدال ذرة الهيدروجين الثالثية النسبية هي **4.5** مرة أسرع من استبدال ذرة الهيدروجين الأولية أي نسبة **4.5 : 1** ويمكننا أن نبين أن السرع النسبية لذرات الهيدروجين الأولية : الثانوية : الثالثية هي **1 : 3.8 : 4.5** .

ب- ميكانيكية تفاعل الهلجنة (كلورة الميثان كنموذج) :-

يمكن الحصول علي عدة ملاحظات مهمة من تفاعل الميثان مع الكلور :-

1- ان التفاعل يثار بواسطة الحرارة العالية أو الضوء . ان الميثان لا يتفاعل مع الكلور في درجات حرارة الغرفة (25^{o}) م في الظلام ولكنه يتفاعل بمجـــرد تعرض الخليط الي ضوء الأشعة فوق البنفسجية أو اذا سخن الخليط في الظلام الي درجات حرارة أعلي من (200^{o}) م .

2- يحدث التفاعل بكفاءة عالية بتأثير الضوء إذ أن عدداً قليلاً من فوتونات الضوء يؤدي الي تكوين عدد كبير نسبياً من المركبات المكلورة .

وتتفق الميكانيكية التالية مع هذه الملاحظات : -

1- تتضمن الخطوة الأولي تجزأ جزيئة الكلور بواسطة الضوء أو الحـــرارة الـــي ذرتين متكافئتين (جذري كلور حر) (انشطار متجانس)

(الخطوة الأولي)

$$\mathbf{Cl : Cl} \xrightarrow{\eta\nu} \mathbf{2Cl}$$

2- جذر الكلور الحر الناتج يكون فعالاً جداً حيث يقوم بمهاجمة جزيئـــة الميثـــان مستخلصاً ذرة هيدروجين ومولداً جذر مثيل حر .

(الخطوة الثانية)

$$\mathbf{Cl\ H \div \overset{H}{\underset{H}{C}}\ H \longrightarrow HCl + CH_3}$$

3- ان جذر المثيل الحر يهاجم جزيئة كلور حيث يتكون كلوريد المثيـــل وجـــذر الكلور الحر الذي يستطيع إعادة الدورة .

(الخطوة الثالثة)

$$CH_3 + Cl : Cl \longrightarrow CH_3Cl + Cl$$

وتظهر من الخطوة الثالثة تكوين جذر الكلور مرة ثانية . وإن هذا الجذر يهاجم جزيئة ميثان أخري (أي تكرار للخطوة الثانية) وهكذا نجد أن الخطـــوتين الثانيـــة والثالثـــة تتكرر لحين إتمام تفاعل جميع جزيئات الميثان .

4- وفي الخطوات الأخيرة من التفاعل أو عند رفع مصدر الضوء أو نفـــاذ أحـــد المركبين المتفاعلين (الميثان أو الكلور) يتوقف التفاعل باتحاد الجذور الحرة المتخلفة كما يلي :

(الخطوة الرابعة)

$$CH_3 + Cl \longrightarrow CH_3Cl$$

(إيقاف التفاعل)

$$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$$

$$CH_3 + CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$$

الأسئلـــــة

1- ارسم جميع الصيغ التركيبية للأشباه الجزيئية لكل من الصيغ الجزيئية التالية :

C_6H_{14} , C_5H_{12}

2- ارسم وضعيات أو مساقط نيومان الناتجة عن الدوران (المنفرجة والمتطابقة) الأصرة الكربون 2 – الكربون 3 في أ – البنتان ، ب- 3.2 – ثنــائي مثيــل بيوتان .

3- أذكر اسم كل من مجاميع الألكيل التالية :

أ- $CH_3CH_2CH_2CH_2^-$

ب- $CH_3C_2CH_2CH_2CH_2^-$

ج- $CH_3\ (CH_2)_6\ CH_2^-$

د - $CH_3(CH_2)_5\ CH_2^-$

4- أشر كل من ذرات الكربون في الجزيئات التالية بــ (1^o) اذا كانت أولية وبــ (2^o) اذا كانت ثانوية وبــ (3^o) اذا كانت ثالثية ..... الخ .

(أ)

$CH_3 - CH_3$

(ب)

```
        H2
        C   CH3
  H2C  /  \ CH
     |       |
  H2C        CH2
      \    /
        C
        H2
```

(جـ)

```
        CH3
         |
  CH3 – C – CH3
         |
        CH3
```

5- ارسم الصيغ التركيبية لكل من المركبات التالية :

أ – 2.2 ، 4.4 – رباعي مثيل بنتان .

ب- 5.3 – ثنائي اثيل هبتان .

ج – 6.4 – ثنائي بروبيل نونان .

6- ارسم العلاقة البيانية بين درجة غليان المركبات فـــي الجـــدول وعـــدد ذرات الكربون في الجزيئة .

7- حضر المركبات التالية من $CH_3CH_2CH_2Cl$

أ – البروبان　　　　ب- الهكسان

8- أذكر الأسماء النظامية للمركبات التالية :

$$CH_3\ CH(CH_3)\ CH(CH_3)\ CH_3$$

$$CH_3\ CH(CH_3)CH_2\ CH_3$$

$$CH_3\ CH_2\ CH(CH_2CH_3)\ CH(CH_3)CH_3$$

$$CH_3 - C(CH_3)_2 - CH_2\ CH_2\ CH_3$$



الباب الثالث

الهيدروكربونات غير المشبعة

[الألكينات]



الباب الثالث

" الهيدروكربونات غير المشبعة "

(الألكينات ALKENES)

الألكينات هي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي علي رابطة كربون – كربون مزدوجة (C = C) واحدة علي الأقل . وتختلف صيغتها العامة (CnH_2n) بذرتي هيدروجين عن صيغة الألكانات .

التسميـــــة :-

تسمي الألكينات في نظام (IUPAC) حسب القواعد التالية :

1- نختار أطول سلسلة من ذرات الكربون تحتوي علي الرابطة المزدوجة وتعطي اسم الأكان المقابل .

2- يستبدل المقطع (ان) (**ane**) من اسم الألكان المقابـــل بـــالمقطع (يـــن) (**ene**) . وترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرتـــي كربـــون الرابطـــة المزدوجة . أقل الأرقام : يعين موقع الرابطة المزدوجة بأصغر رقمي ذرتـــي الكربون ويوضع الرقم قبل الاسم الغالب أو بعده .

3- تعطي الفروع أو المجاميع المعوضة أسمائها وتعين مواقعها علـــي السلســـلة بأرقام ذرات الكربون التي تحملها مثال ذلك

$$CH_3CH_2CH = CH_2$$

1- بيوتين (بيوتين - 1)

$$CH_3CH = \underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H - CH_2CH_3$$

3- فينل - 2 - بنتين

مثـــــال :-

```
 7      6
CH3-CH2      CH3
     5|   4   3|
CH3-CHCH2  C – CH2CH3
           |
           CH = CH2
           2     1
```

5 , 3 - ثنائي مثيل – 3 – اثيل – 1 – هبتين

ملاحظــــة :

لسهولة التوصيل أو التشخيص أطول سلسلة كربون والتعرف علي المجـــاميع المتفرعة اقترح أن ترقم السلسلة أولاً ومن ثم توضح المجاميع المتفرعة في دوائـــر – كما مبين في المثال أعلاه – أن هذه الطريقة تساعد الطالب في التوصل إلي تسمية اسم المركب بسهولة .

الخواص الفيزيائية للألكينات :

في الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية للألكينات . والألكينات التي تحتوي علي أقل من خمس ذرات كربون تكون غازات ، أما التي تحتوي علي أكثر من خمس ذرات كربون فهي سوائل طيارة ، والألكينات مركبات لا قطبية ولا تذوب في المـــاء ولكنها تذوب في المذيبات اللاقطبية .

الصفات الفيزيائية لبعض من مركبات الألكينات :-

الاسم	التركيب البنائي	درجة الغليان	الكثافة
اثلين	$CH_2 = CH_2$	103.7 –	0.5193
بروبلين	$CH_3CH = CH_2$	47.4 –	0.5951
1- بيوثين	$CH_3CH_2CH = CH_2$	6.3 –	0.6213
سس 2- بيوثين	$CH_3 - \underset{H}{\overset{H}{C}} = \overset{H}{C}\,CH_3$	3.7	0.6042
ترانس 2- بيوتين	$CH_3 - \overset{H}{C} = \underset{H}{C}\,CH_3$	0.9	0.6042
2- مثيل بروبين	$(CH_3)_2 - C = CH_2$	6.9 –	0.5942
1- بنتين	$CH_3CH_2CH_2CH = CH_2$	30	0.6405
سس 2- بنثين	$CH_3CH_2 - \overset{H}{C} = \overset{H}{C}\,CH_3$	36.9	0.6556
ثرانس 2 بنثين	$CH_3CH_2\overset{H}{C} = \underset{H}{C}\,CH_3$	36.4	0.6482
2 مثيل 2 بيوتين	$(CH_3)_2\,C = CHCH_3$	38.4	0.6623

الأيزومرات الهندسية :

يوجد كثير من المركبات العضوية التي تحتوي علي رابطة مزدوجة في ترتيبين فراغيين (هندسيين) يختلفان في خواصهما الفيزيائية ومعظم خواصها الكيميائية نتيجة امتناع الدوران حول الرابطة المزدوجة كما في 2- بيوتين :

سس (Cis)　　　　ترانس (trans)

ان للأيزومرين نفس التركيب الجزيئي ولكنهما يختلفان في الترتيب الفراغي للـــذرات ويطلق عليهما بالأيزومرات الفراغية والأيزومرات الفراغية نوعان :
الأيزومرات الهندسية والأيزومرات الضوئية . وتنتمي أيزومرات الألكين المختلفة في الشكل الي النوع الأول . وتتميز الأيزومرات الهندسية بوجود ترتيبين مختلفين لـــنفس التركيب ناتجين عن وجود مجموعتين متشابهتين (من نفس النوع) علي ذرتي كربون الرابطة المزدوجة (ac = ca) ويطلق علي الأيزومر الذي يكون فيـــه المجموعتـــان علي نفس الجانب من الرابطة المزدوجة بـــ " الأيزومر سس " (Cis) . أما الأيزمر الآخر فيسمي بـــ " ترانس " (Trans) (أي المجموعتان تكونان علـــي الجـــانبين المقابلتين للرابطة المزدوجة) .

تحضير الألكينات :-

تعتمد تفاعلات الحذف في تحضير الالكينات ، ومنها الطرق المهمة المستعملة بصورة واسعة في الصناعة .

أ- حذف جزيئة ماء من الكحولات :-

يمكن تحضير الألكينات عن طريق حذف جزيئة ماء من الكحولات . ويتطلب التفاعل وجود حامض الكبريتيك المركز والتسخين الي درجات حرارة عالية . ويعمـــل حامض الكبريتيك هنا كعامل مساعد في حذف جزيئة الماء من الكحول .

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[170^\circ]{H_2SO_4} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

تعتمد سرعة التفاعل ونسبة تركيز الحامض المستعمل في التفاعل ودرجات حرارة التفاعل علي نوع الكحول . فالكحولات الأولية (أي أن مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة بكربون أولي) تحتاج إلي حامض مركز ودرجات حرارة عالية ($160^\circ - 170^\circ$) .

أما حذف جزيئة الماء من كحول ثانوي أو ثالثي فيمكن أن يتم باستعمال حامض الكبريتيك المخفف ودرجات حرارة أقل لا تستعمل محاليل حامضية مركزة لأن الحامض المركز قد يؤدي إلي بلمرة الألكيل الناتج مثلاً ، من كحول ثالثي) .

تتناقص سرعة حذف الماء من أصناف الكحولات الثلاثة حسب الترتيب التالي :-

الكحول الثالثي (3^o) > الكحول الثانوي (2^o) > الكحول الأولي (1^o)

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - OH \xrightarrow[90^\circ]{H_2SO_4\ 50\%} \overset{\overset{CH_3}{|}}{CH_3CH} = CH_2$$

ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات التالية :

أولاً : يضاف البروتون المجهز من الحامض الي الكترونات غير المشتركة لأكسجين مجموعة الهيدروكسيل للكحول مكوناً أيون " الأوكسينيوم " (Oxonium) كناتج وسطي .

$$-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}} - \underset{|}{\overset{|}{C}} - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H + H_3O: \rightleftharpoons -\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}} - \underset{|}{\overset{|}{C}} - \underset{\cdot\cdot}{\overset{\overset{H}{|}}{O^+}} - H + H_2\ddot{O}:$$

$$CH_3CH_2OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2O^+H_2$$

ثانياً : تنفصل جزيئة ماء من أيون الأوكسونيوم ليعطي ناتجاً وسطياً آخر هو " أيون الكربونيوم " . وتعتبر هذه خطوة – بطيئة – في سير التفاعل لذلك يطلق عليها " بالخطوة المحددة لسرعة التفاعل " .

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{+}{\ddot{O}}(H)H \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C^{+}}- + H_2\ddot{O}:$$

$$CH_3CH_2O^+H_2 \rightleftharpoons CH_3C^+H_2$$

ثالثاً : لفظ بروتون من ذرة كربون مجاورة لذرة الكربون المشحونة وإزاحة زوج الالكترونات نحوها مع تكوين رابطة (π) كما يشير السهم . ويساعد على لفظ البروتون الجزء السالب من الحامض (HSO_4) مكوناً الألكين . وتسمي هذه الخطوة " بخطوة تكوين الناتج " .

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C}- + H_3\ddot{O}: \rightleftharpoons -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + H_3O:^+$$

$$CH_3CH_2^+ \rightleftharpoons CH_2=CH_2 + H^+$$

والخطوتان الثانية والثالثة تحدثان بصورة توافقية في حالة الكحولات الأولية : أي دون تكوين أيون كاربونيوم .

$$\overset{-}{HSO_4} + H-CH_2-CH_2-\overset{+}{O}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2O + H_2SO_4$$

$$CH_3CH_2-\ddot{\underset{..}{O}}H + H-CH_2-CH_2-\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2O + CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2$$

ان جميع خطوات التفاعل هذه عكسية وتتكرر حتي يتم تحول آخر جزيئـــة كحـــول . ويمز لتفاعل الحذف بـــ (E) . والتفاعلات هذه يمكن أن تكون من مرتبة أولي – أي أن الخطوة المحددة للتفاعل تعتمد علي تركيز الكحول فقط (E_1) . وتتضمن تكـــوين أيون الكربونيوم بسهولة ويتوقع ذلك في الكحولات الثانوية والثالثية :-

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{H}{|}}{\ddot{O}^+}-H \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C^+}} + :\overset{\overset{H}{|}}{\ddot{O}}-H$$

$$CH_3-\overset{\overset{\overset{H}{|}}{H-C-H}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{|}{C^+}}} + :\overset{\overset{H}{|}}{\ddot{O}}-H \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{CH_2}{\|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} + H-\overset{\overset{H}{|}}{O^{\cdot}}-H$$

او ان تكون من المرتبة الثانية – حيث تشترك المادة المتفاعلة والكاشف فـــي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (E_2) . (التفاعل يعامد علي كلتا الجزيئيتين) أي أن انتزاع البروتون من قبل الكاشف الباحث عن النواة ومغـــادرة المجموعـــة المغـــادرة (الماء) تحدثان بصورة توافقية :-

$$B: \curvearrowright \; -\overset{\overset{H}{|}}{\underset{|}{C^{\beta}}}-\overset{|}{\underset{\underset{X}{|}}{C^{\alpha}}}- \longrightarrow \;\rangle C=C\langle\; + B:H + :X^-$$

اذا تكون أكثر من ألكين واحد في تفاعل الحذف فيمكننا التنبؤ بالناتج الرئيسي حســـب قاعدة ستزيف التي تنص علي أن " الألكين الأكثر تفرعاً أسهل وأسرع تكوناً بســـبب

الاستقرار النسبي الأكبر " . لذلك فإن الأوليفنات الأكثر تفرعاً تكون النواتج الرئيسية لعملية حذف الماء من الكحولات . ففي حذف الماء من 2 – بيوتانول مثلاً يتكون 1 – بيوتين و 2 – بيوتين .

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 \begin{cases} \xrightarrow{1} CH_3CH=CHCH_3 \\ \xrightarrow{2} CH_3CH_2\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=CH_2 \end{cases}$$

وفي هذا المثال يمكن حذف ذرة هيدروجين أولية من الكربون – 1 لتكوين 1– بيوتين هو الأوليفين الأكثر تفرعاً فيجب أن يكون ناتج الحذف الرئيسي . وعلي هذا الأساس يمكن ترتيب الألكينات حسب استقرارها كما يلي :

الأكينات رباعية > ثلاثية > ثنائية > أحادية .

$$RCH=CH_2 < RCH=CH\acute{R} < \begin{matrix} \acute{R} & & R \\ | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ R'' & & H \end{matrix} < \begin{matrix} R & & \acute{R} \\ | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ R'' & & R''' \end{matrix}$$

هناك طرق أخري في حذف جزيئة الماء من الكحولات تعتمد علي إمرار الكحول علي سطح ساخن من الألومينيا (Al_2O_3) .

$$RCH_2\underset{}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}HCH_3 \xrightarrow{Al_2O_3/\Delta} RCH=CHCH_3$$

ب- نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل :

يؤدي تفاعل هاليدات الألكيل مع القواعد القوية المذابة في الكحول الاثيلي إلي (نزع) هاليد الهيدروجين (HX) وتكوين الألكين .

$$-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{\underset{X}{|}}{C}}- \xrightarrow[\text{كحول}]{KOH} \overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}} + HX$$

$$CH_3C_2CH_2Br \longrightarrow CH_3CH = CH_2 + HBr$$

ان إذابة القاعدة في الكحول ينتج قواعد أخري تسمي بالالكوكسيد (Alkoxide) :

$$K^+ \bar{O}H + CH_3COH \rightleftharpoons CH_3CH_2O^- + H_2O$$

لذلك يمكن استعمال الألكوسيدات مباشرة في مثل هذه التفاعلات .

$$CH_3(CH_2)_6\ CH_2Br + NaOEt \xrightarrow{EtOH} CH_3(CH_2)_5\ CH = CH_2$$

وفي بعض الحالات والإقلال من التفاعلات الجانبية التي قد تحدث باستعمال قاعدة قوية يفضل استعمال قواعد ضعيفة . وقد استخدمت الأمينات (Amine) أيضاً كقواعد لانتزاع هاليد الهيدروجين . ان استعمال الأمينات (قواعد ضعيفة) تقلل من التفاعلات الجانبية المنافسة :

$$\text{(1-bromo-1-cyclohexyl)cyclohexane (Br)} \xrightarrow{C_6H_5NH_2} \text{1-cyclohexylcyclohexene}$$

وتنتمي ميكانيكية تفاعل إزالة هاليد الهيدروجين من الهاليدات إلي النوع (E_2) حيث تتضمن خطوة التفاعل البطيئة اشتراك جزيئة الهاليد والقاعدة كما في :

$$CH_3-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{Br}{C}}-H \quad B^- \longrightarrow \left[CH_3\ \underset{H \cdots B}{\overset{H}{C}} \cdots \underset{H}{\overset{Br}{C}}-H \right]^-$$

الحالة الانتقالية

$$\downarrow$$

$$\underset{H}{\overset{CH_3}{C}} = CH_2 + BH + Br^-$$

حذف جزيئة هالوجين :

يؤدي حذف جزيئة هالوجين من المركبات ثنائية الهالوجين المجاورة ($-\underset{|}{\overset{X}{C}}-\underset{|}{\overset{X}{C}}-$) بواسطة غبار الزنك في كحول المثيل إلي تكوين الألكينات .

$$-\underset{|}{\overset{X}{C}}-\underset{|}{\overset{X}{C}}- + Zn \xrightarrow{\text{كحول المثيل}} \underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{|}{C}} + ZnX_2$$

ان الميكانيكية المقترحة تتضمن :

1- فقد إلكترونين من الزنك .

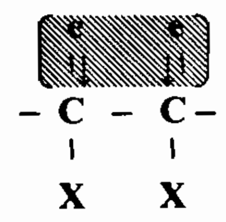
$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$

2- ويتبع ذلك تفاعل ثنائي الهاليد مع الإلكترونين :

$$2e + X-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-X \longrightarrow \bar{X} + -\underset{|}{\overset{..}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-X$$

$$-\underset{|}{\overset{..}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-X \longrightarrow \underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{|}{C}} + X^{-}$$

ويمكن أن يوضح أيضاً بشكل آخر :



وفي بعض الحالات يمكن استعمال يوديد الصوديوم بدلاً من الزنك وهـذه الطـرق لا تعتبر عملية من ناحية التطبيق لأن مركبات ثنائية الهاليدات هذه لا يمكـن الحصـول عليها بسهولة . وتعتبر في أكثر الأحيان أن إضافة الهالوجينات إلي الرابطة المزدوجة هي الطريقة الأكثر شيوعاً في الحصول علي هذه المركبات .

$$I^{-} \curvearrowright Br: \rightarrow -\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{Br}{C}}- \qquad \rangle C - C\langle \;\; (\overset{+}{Br}-I) \qquad \rangle C = C \langle$$

تفاعـــلات الأكينـــات :

ان الكتروني الرابطة π يجعلان الأكينات مركبات فعالة وذلك لسببين :

1) الرابطة π يمكن اعتبارها رابطة إضافية – لأنها ليست جزءاً من هيكل الروابط σ القوية التي تربط الجزيئة مع بعضها .

2) ان الكتروني الرابطة π جاهزان لتكوين روابط تساهمية جديدة دون التأثير علي بنية – σ في الجزيئة .

أ – إضافة الكواشف المتناظرة :–

1– هدرجة الألكينات إضافة (H_2) :

تتحول الألكينات إلي ألكانات عند معاملتها مع غاز الهيدروجين وبوجود عامل مساعد – فلز خامل ، وتسمي هذه التفاعلات " بالهدرجة " . ومن العوامل المساعدة المستعملة دقائق البلاتين ، والبلاديوم وكذلك راني – نيكل (**Rany – Nickel**) . وإضافة الهيدروجين تكون أسرع إلي الراوبط المزدوجة الطرفية حيث تكون في وضع أقل إعاقة . فكلما زادت مجاميع الألكيل المرتبطة بالرابطة المزدوجة صعبت عملية الهدرجة .

في هذه العملية تمدص جزيئات الهيدروجين علي سطح الفلز ويتواجد بشكل ذرات ($2H^* \rightleftharpoons H_2$) . والألكين أيضاً يكون علي سطح الفلز إثناء التفاعل . ويعتقد أن الجانب الأقل إعاقة للألكين هو الذي يكون ممدصاً علي الفلز ويعقب هذه العملية الفيزيائية (الادمصاص) وبصورة متزامنة عملية إضافة ذرات الهيدروجين . ويعتقد أن إضافة ذرتي الهيدروجين لا تحدث في آن واحد وإنما تضاف ذرة واحدة في كل مرة . والتفاعل هذا عكسي . وعلي الرغم من ذلك فإن التفاعل " انتقائي فراغي " حيث تكون إضافة ذرات الهيدروجين بشكل واضح في الجزيئات اللاحلقية .

2– إضافة الهالوجين (الهلجنة) :

تضاف جزيئات الكلور والبروم بسهولة إلي رابطة الكربون – الكربون المزدوجة وذلك بامرار غاز الكلور مثلاً في الألكين السائل دون الحاجة إلي التسخين . ويجب أن نتذكر هنا أن الألكانات أيضاً تتفاعل مع الهالوجينات بوجود الضوء أو الحرارة . لذلك من الأفضل أن يغلف إناء التفاعل لمنع وصول أشعة الشمس .

ويستعمل تفاعل البروم للكشف عن الألكينات في المختبر حيث يــزول لونـــه الأحمر البني ويعتقد أن ميكانيكية تفاعل الإضافة هذا " قطبي – أيوني " وذلك بســبب سهولة تحفيز التفاعل بالعوامل المساعدة مثل الهاليدات اللاعضــوية (مثــل كلوريــد الألمنيوم) أو السطوح القطبية لإناء التفاعل .

$$>C=C< \; + \; Br_2 \xrightarrow{CCl_4} -\underset{Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$

البروم (أحمر – بني)   عديم اللون

والدليل علي ذلك هو عند إجراء تفاعل الأثلين مع البروم مثلاً فــي محلــول كلوريــد الصوديوم فإن الناتج المتكون ليس فقط ثنائي بروميد الايثــان ولكــن 1 – برومــو -2 كلور و ايثان أيضاً .

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \xrightarrow[H_2O]{NaCl} BrCH_2CH_2Br + BrCH_2CH_2Cl$$

ونستنتج من هذا أن التفاعل يتم بخطوتين : فالخطوة الأولي تفاعل البروم مع الأثلــين لتكوين أيون كاربونيوم كناتج وسطي (لقد وجد أن كلوريد الصوديوم لا يتفاعــل مــع الاثلين عند غياب البروم) وثم تليها الخطوة الثانية الســريعة حيــث يتفاعــل أيــون الكاربونيوم الناتج أما مع أيون البروميد أو الكلوريد .

$$CH_2 = CH_2 + Br-Br \longrightarrow {}^{+}CH_2CH_2Br + Br^-$$

$$\boxed{BrCH_2C_2Br} \qquad \boxed{ClCH_2CH_2Br}$$

لقد وجد أن إضافة الكلور إلي الأثلين تتعجل أيضاً بوجود الضوء . وقد اقترحت لمثيل هذه التفاعلات ميكانيكية الجذر – الحر :

$$Cl_2 \longrightarrow 2\dot{Cl}$$

$$\dot{Cl} + CH_2 = CH_2 \longrightarrow ClCH_2\dot{C}H_2$$

$$ClCH_2CH_2 + Cl : Cl \longrightarrow ClCH_2CH_2Cl + Cl$$

ب– إضافة الكواشف غير المتناظرة :

تضاف الحوامض HX (حيث X يمثــل HO^- ، أو NO_3^- , Cl^- , Br^- أو (HSO_4^-) . وتسمي هذه الكواشف بــ غير المتناظرة لاحتوائها علي مجمـــوعتين أو أيونين مختلفين (X^- , H^+) . وفيما يلي أمثلة لإضافة كواشف غير متناظرة .

$$>C=C< + HX \longrightarrow -\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$

ألكين — هاليد ألكيل

$$>C=C< + H-OH \longrightarrow -\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$

ألكين — كحول

1– إضافة هاليد الهيدروجين – قاعدة ماركونيكوف :

تضاف هاليدات الهيدروجين (HI , HBr , HF , HCl) بسهولة الي رابطة الكربون – الكربون المزدوجة .

$$>C=C< + HX \longrightarrow -\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$

ومن الممكن أن تحدث إضافة الكواشف غير المتناظرة باتجاهين :

$$>C_1=C_2< + HX \longrightarrow -\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C_1}}}-\underset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C_2}}}- \quad \text{أو} \quad -\underset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C_1}}}-\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C_2}}}-$$

إلا أن عملياً يسود ناتج واحد فقط . فإضافة HCl إلي البروبين مثلاً نتوقع أن يؤدي إلي :

1-كلوريد بروبان و 2-كلوريد بروبان إلا أن الناتج المتكون فعلاً هو 2- كلوروبروبان فقط .

$$CH_2=CHCH_3 + HCl \longrightarrow \underset{Cl}{\underset{|}{CH_3CHCH_3}} , (ClCH_2CH_2CH_3)$$

2-كلوروبروبان   1-كلوروبروبان

ان تراكم نتائج مماثلة لتفاعلات عديدة جعل العالم الروسي ماركونيكوف أن يضع قاعدة تعرف في الوقت الحاضر بقاعدة ماركونيكوف " وتنص :

" عند إضافة HX إلي الألكينات ، فإن الهيدروجين يضاف الي ذرة كربون الرابطة المزدوجة التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين " ويمكن توضيح القاعدة بالرجوع الي المثال السابق : تفاعل HCl مع البروبين .

$$\underset{\underset{H}{\uparrow}}{CH_2}=\underset{\underset{Cl}{\uparrow}}{CH}CH_3 \longrightarrow \underset{Cl}{\underset{|}{CH_3CHCH_3}}$$

الكربون الحاملة لأكبر عدد من ذرات الهيدروجين   ناتج اضافة ماركينيكوف

وتتضمن ميكانيكية إضافة HX إلي الألكين الخطوتين التاليتين :

$$1)\quad >C=C< \; + \; H-X \xrightarrow{\text{بطيء}} -\overset{+}{C}-\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}- \; + \; :X^-$$

$$2)\quad \underset{+}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}- \; + \; :\bar{X} \xrightarrow{\text{سريع}} -\underset{X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-$$

إن الخطوة الأولي هي المهمة لأنها الخطوة المحـــددة للتفاعـــل ويظهـــر مـــن المعادلة أن جزئية الألكين تتقبل بروتوناً من هاليد الهيدروجين ويتكون أيون كاربونيوم (وهي الخطوة البطيئة في التفاعل) .

وفي الخطوة الثانية يتحد أيون الكربونيوم مع أيون الهاليد منتجاً الأكيـــل ولـــذ فكيف نفسر ما توصل إليه ماركونيكوف علي ضوء ميكانيكية أيون الكربونيوم . المبنية علي أسس علمية . أن الألكين الذي يحتوي علي الكترونات إضـــافية فـــي الرابطـــة المزدوجة بالطبع سوف يتنافر مع أيون الهاليد السالب (X^-) ولكنه يتقبل البروتـــون الموجب . ونتيجة لذلك يثار التفاعل أولاً بإضافة الكاشف الباحث عـــن الالكترونـــات (H^+) ويتكون أيون الكربونيوم الفعال . ومن دراستنا السابقة وجدنا أن استقرار هـــذا الأيون يزداد حسب نوع ذرة الكربون المشحونة فأيون الكربونيوم الثالثي يكون أكثـــر استقراراً من أيون الكربونيوم الثانوي وهذا أكثر استقراراً من أيون الكربونيوم الأولي .

$$CH_3CH=CH_2+H^+ \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH_3 \;\ldots\ldots\ldots\; (1)$$

كاربوكاتيون ثانوي

$$^+H+CH_3CH=CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2 \;\ldots\ldots\ldots\; (2)$$

كاربوكاتيون أولي

فعند تفعيل هاليد الهيدروجين مع رابطة مزدوجة غير متناظرة فإننا نتوقع حصول نوعين من أيونات الكربونيوم . أن أيونات الكربونيوم هذه متكافئة من حيث الأستقرار النسبي . ان أيون الكربونيوم الثانوي (المعادلة 1) أكثر استقراراً ، ولذلك يكون هو الأيون الحاصل فعلاً . وتفاعله مع أيون الكلوريد يؤدي الي ناتج الاضافة الذي يتفق مع قاعدة ماركونيكوف . فإضافة HCl للبروبين مثلاً تتبع الخطوات التالية :-

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{H^+} \begin{cases} CH_3CH_2CH_2^+ \ (1^\circ) \xrightarrow{Cl^-} CH_3CH_2CH_2Cl \ \text{(1- كلوروبروبان)} \\ \text{بطيء} \\ CH_3\overset{+}{C}HCH_3 \ (2^\circ) \xrightarrow[\text{سريع}]{Cl^-} CH_3CH(Cl)CH_3 \ \text{(2- كلوروبروبان)} \end{cases}$$

(لا يتكون) 1- كلوروبروبان

(الناتج الفعلي) 2- كلوروبروبان

2- إضافة حامض الكبريتيك :

يضاف حامض الكبريتيك المركز البارد الي الألكينات وفقاً لقاعدة ماركونيكوف أو نظرية أيون الكربونيوم حيث ينتج كبريتات الألكيل الهيدروجين . وتتبع الإضافة نفس ميكانيكية إضافة HX .

$$>C=C< \ + \ H^+O^- - \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}} - OH \longrightarrow - \overset{+}{C} - \underset{|}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} -$$

$$- \underset{+}{\overset{|}{C}} - \underset{|}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \ + \ O^- - \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}} - OH \longrightarrow - \underset{\underset{O\,HSO_3}{|}}{\overset{|}{C}} - \underset{|}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} -$$

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3\underset{\underset{OSO_3H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

3- إضافة الماء إلي الألكينات :

يعتبر تفاعل إضافة الماء الي الرابطة المزدوجة للألكينـات بوجـود حـامض الكبريتيك أو الفوسفوريك – كعامل محفز – طريقة جيدة في تحضير الكحـولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض . وهذه التفاعلات تكون أيضاً انتقائية موقعية وبصورة عامة يمكن وصف التفاعل كالآتي :-

$$>C=C< \quad + \; H-OH \longrightarrow -\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{|}{C}}-$$

ألكين   كحول

لقد وجد انه في معظم الأحوال لا تحتاج هذه التفاعلات إلي التسخين ويعتمـد ذلك علي فاعليته الألكين نفسه . ويمكن تصور سبب الحاجة إلـي حـامض محضـر للتفاعل بمراجعتنا لميكانيكية الإضافة الأيونية . لقد رأينا سـابقاً كيـف أن تفـاعلات الإضافة تبدأ أولاً بتقبل الرابطة المزدوجة للبروتون (H^+) . إن جزيئة الماء ضعيفة التأين ولا يمكنها تجهيز البروتون إلي خليط التفاعل لذلك يجب إضافة حـامض قـوي مثل حامض الكبريتيك أو الفوسفوريك لتجهيز أيون (H^+) حتى يبدأ التفاعل . وبالطبع فإن أيونات (H^+) تكون بشكل H_3O^+ بوجـود المـاء وبالتـالي فـإن خطـوات التفاعل تكون .

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{C}}} + H-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\ddot{O}}}-H \rightleftharpoons CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2^+}{\overset{|}{C}H}} + :\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\ddot{O}}}-H$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{C}}} + H-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\ddot{O}}}-H \rightleftharpoons CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3^+}{\overset{|}{C^+}}} + :\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\ddot{O}}}-H$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C^+}}} + :\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\ddot{O}}}-H \rightleftharpoons CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}} - \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{+}{\ddot{O}}}}-H$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}} - \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\ddot{O}^+}} - H + :O-H \rightleftharpoons CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-\ddot{\ddot{O}}-H + H-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{+}{\ddot{O}}}}-H$$

وبالنظر الي هذه المعادلات نجد أنها تفاعلات عكسية . ويدل هذا علي أن تفاعل إضافة الماء إلي الألكينات وحذف الماء من الكحولات يتبعان ميكانيكيتين متعاكستين .

4- اضافة HOX :-

تتكون الهالوهيدريدات من إضافة HOX إلي الألكينات . ويمكن أن يتم هـذا التفاعل عن طريق معاملة الألكين مع ماء الهالوجين (الكلور في الماء مثلاً) :

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \rightleftharpoons BrCH_2CH_2 \xrightarrow{H_2O} BrCH_2CH_2{}^+OH_2$$

$$BrCH_2CH_2{}^+OH_2 \longrightarrow BrCH_2CH_2OH + H^+$$

وتتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف – أي التفاعل انتقائي الموقع .

5- إضافة هيدريد البورون :-

وجد انه لإضافة هيدريد البرون إلي الألكينات تطبيقـات عديـدة فـي مجـال تحضير المركبات العضوية .

ويمكن توضيح التفاعل علي النحو التالي :

$$>C=C< \ + \ H-B< \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \quad (\text{H on first C, } -B< \text{ on second C})$$

بورون عضوي

ومن الصعوبة الحصول علي هيدريد البورون بشكل BH_3 لكونه من حوامض لـويس ولكن يمكن أن يستعمل ثنائي بوران B_2H_6 في مذيب يتفكك فيه إلـي BH_3 كرابـع هيدروفيوران (THF) .

ولقد سبق أن ذكرنا أن للبوران العضوي الناتج تطبيقات عملية فـي تحضـير المركبات العضوية . ومن جملة هذه التفاعلات . تحضير الكحولات أن أكسدة البوران العضوي بفوق أكسيد الهيدروجين في وسط قاعدي ومن ثم التحلل المـائي لـه ينـتج الكحول وحامض البوريك .

$$3CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{THF : BH_3} (CH_3CH_2CH_2)_3B$$

يتكون هذا المركب من تفاعل هيدريد البورون مع ثلاث جزيئات من الألكينات

$$(CH_3CH_2CH_2)_3B \xrightarrow{H_2O_2 \mid H_2O} 3CH_3CH_2CH_2OH$$

نلاحظ أن مجموعة الهيدروكسيل تكون علي ذرة الكربون الأولـي بعكـس الإضـافة المباشرة للماء إلي الرابطة المزدوجة .

6- إضافة بروميد الهيدروجين خلافاً لقاعدة ماركونيكوف (إضافة الجذر – الحر الي الألكينات) : -

ان تفاعل إضافة بروميد الهيدروجين الي الألكينات قد حير الكيميائيين لفترة . لقد وجد في بعض الأحيان أن الإضافة تتبع قاعدة ماركونيكوف وفي أحيان أخري تكون الإضافة خلافاً لقاعدة ماركونيكوف . وقد أكتشف أن السبب في هذا الاختلاف يعود إلي وجود أو عدم وجود بيروكسيدات الألكيل الناتجة من تعرض الألكينات لفترة من الزمن إلي أوكسجين الهواء (RO : OR)

$$CH_3CH = CH_2 + HBr \xrightarrow{ROOR} CH_3CH_2CH_2Br$$

$$CH_3CH = CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{بيروكسيدات}]{\text{لا يوجد}} CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

ويمكن تفسير سبب حصول التفاعل خلافاً لقاعدة ماركونيكوف بوجود البروكسيد إذا ما أخذنا باقتراح أن ميكانيكية التفاعل في هذه الحالة تتم بواسطة سلسلة تفاعل الجذر – الحر .

الخطوة الأولي والثانية : بدأ سلسلة التفاعل (تكوين الجذر الحر)

الخطوة الثالثة : استمرارية سلسلة التفاعل .

الخطوة الرابعة إكمال سلسلة التفاعل .

$$(1)\quad R-\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{O}}-R \xrightarrow{\text{حرارة}} 2R-\ddot{\underset{..}{O}}\,.$$

$$(2)\quad R-\ddot{\underset{..}{O}}\,.\; + H:\ddot{\underset{..}{Br}}: \longrightarrow R-\ddot{\underset{..}{O}}:H + :\ddot{\underset{..}{Br}}\,.$$

$$(3)\quad :\ddot{Br}\cdot + CH_2-\dot{C}HCH_3 \longrightarrow :\ddot{Br}:CH_2\dot{C}HCH_3$$

جذر حر

$$(4) :\ddot{Br}\cdot - CH_2\dot{C}HCH_3 + H:\ddot{Br}: \longrightarrow BrCH_2\underset{H}{C}HCH_3 + \cdot\ddot{Br}:$$

نلاحظ أن الجذر – الحر الناتج ثانوي (المعادلة – 3) ولذلك يكون أكثر استقراراً مما لو كان الجذر – الحر المتكون أولياً (فيما لو تمت إضافة البروم إلـي ذرة الكربـون الثانوية بدلاً من ذرة الكربون الأولية) .

جـ – أكسـدة الألكينـات :–

تدخل الألكينات في عدة تفاعلات أكسدة تتم فيها أكسـدة رابطـة الكربـون – الكربون المزدوجة .

1– إنشطار الألكينات بفعل الأكسدة :

تنشطر الألكينات بالأكسدة الفورية إلي أمـلاح الأحمـاض الكربوكسـيلية أو الكربونيلية بواسطة محاليل البرمنجنات الساخنة . ويمكن توضيح هذا التفاعل بالمثـال التالي :–

$$CH_3CH=CHCH_2CH_3 \xrightarrow[OH/\Delta]{KMnO_4} 2CH_3CO_2^- + CH_3CH_2CO_2^-$$

$$CH_3CO_2^- \downarrow CH_3CO_2H \qquad CH_3CH_2CO_2^- \downarrow CH_3CH_2CO_2H$$

أما الرابطة المزدوجة الطرفية فإنها تتأكسد بصورة تامة إلي ثاني أكسـيد الكربـون . وتتأكسد ذرة كربون الرابطة المزدوجة ثنائية التعويض إلي مركب كربونيل كيتوني .

$$CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 \longrightarrow \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}=O + CO_2\uparrow$$

2- هيدروكسيلية الألكينات :

تتفاعل الألكينات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم المخفف البادر (تفاعل – 1) أو رابع أكسيد الأوسميوم (تفاعل – 2) مكونة كلايكولات (Glycols) . ان زوال لون البرمنجنات البنفسجي وتكوين راسب MnO_2 البني كشف وجود الرابطة المزدوجة .

$$>C=C< + MnO_4^- \longrightarrow -\overset{|}{\underset{O}{C}}-\overset{|}{\underset{O}{C}}- \text{(Mn cyclic ester, } O^-\text{)} \xrightarrow[H_2O]{OH^-} -\overset{|}{\underset{OH}{C}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}- + MnO_2$$

$$>C=C< + OsO_4^- \longrightarrow -\overset{|}{\underset{O}{C}}-\overset{|}{\underset{O}{C}}- \text{(Os cyclic ester)} \xrightarrow{Na_2SO_3} -\overset{|}{\underset{OH}{C}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}-$$

<u>3- الأوزنة : (تفاعل الألكينات مع الأوزون) :-</u>

يتفاعل الأوزون بشدة مع الألكينات وتتكون مركبات غير مستقرة تسمي بالأوزونيدات (Ozonides) .

$$>C=C< + O_3 \longrightarrow \left[-\overset{|}{\underset{:O:}{C}}-\overset{|}{\underset{:O:}{C}}- \ (\text{O–O–O})\right] \longrightarrow -\overset{|}{C}\overset{O}{\frown}\overset{|}{C}- \ (:O—O:)$$

أوزونايد

ان الأوزونايدات مركبات غير مستقرة (الأوزونيدات منخفضة الأوزن الجزيئية تنفجر بشدة) لذلك فإنها تختزل مباشرة بواسطة الزنك والماء . وينتج عن الاختزال مركبات الكربونيل .

$$\text{(ozonide ring: } >C(\ddot{O})C< \text{ with } :O\!-\!O:) \xrightarrow{Zn/H_2O} >C=O + O=C< + Zn(OH)_2$$

أوزونايد

$$(CH_3)_2C=C(H)CH_3 \xrightarrow[2.Zn/H_2O]{1.O_3} (CH_3)_2C=O + O=C(H)CH_3$$

ويستفاد من هذا التفاعل في تعيين موقع الرابطة المزدوجة في الألكين ويظهـر مـن المثال أعلاه أن انشطار الجزيئة حدث بين ذرة الكربون – 2 وذرة الكربون – 3 لذلك فإن موقع الرابطة المزدوجة يكون بين هاتين الذرتين .

د- تفاعلات الألكلة : البلمرة(Polymerisation)والدايمرة (Dimerisation)

ان تسخين الأيزوبيوتين في 60 % حامض الكبريتيك في درجة 70 م يـؤدي إلي تكوين مركبين أيزومرين لهما ضعف الوزن الجزيئي للمركب الأصلي .

$$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}=CH_2 \xrightarrow[70\ م]{H_2SO_4\ 60\ \%} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 + \underset{C(CH_3)_3}{\overset{H}{}}\!\!>C=C<\!\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$$

وميكانيكية ازدواج (دايمرة) الأيزوبيوتيلين هي :

$$CH_3-\underset{\underset{CH_2}{\|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C^+}} + H_2O$$

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C^+}} + CH_2{=}C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C^+}}$$

$$\xrightarrow[H_2O]{H^+}\ \text{او}\quad (CH_3)_3C-CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

$$\text{اما}\quad CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2$$

وبدون وجود الماء فإن التفاعل يستمر مكوناً بوليمر ويسمي التفاعل بالبلمرة .

$$(2)\quad H^+ + CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C^+}}$$

$$(3)\quad CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C^+}} + CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C^+}}$$

$$(3)\quad CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C^+}} \xrightarrow{CH_2=C(CH_3)CH_3} CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C^+}}$$

ففي كل خطوة تضاف جزيئة جديدة من الألكين (n من الجزيئات) .

المركبات غير المشبعة التي تحتوي علي رابطتين مزدوجتين أو أكثر :-

عندما يحتوي المركب العضوي علي رابطتين مزدوجتين يسمي بالدائين (Diene) ويسمي بـ ترائين (Triene) إذا احتوي علي ثلاث روابط مزدوجة . وتختلف فاعلية هذه المركبات حسب مواقع الروابط المزدوجة فيها وعلاقة كل منها بالأخرى . وسوف نركز علي مركبات الدائين كنموذج لمركبات متعددة الروابط المزدوجة .

أ – المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة " منعزلة " :-

ولها الترتيب التالي $>C = CH(CH_2)_n\ CH = C<$ حيث (n) أكبر من صفر ومثال ذلك :

$$CH_2 = CH\ CH_2\ CH_2\ CH = CH_2$$

وتشبه الخواص الكيميائية لهذه المركبات تماماً خواص الألكينات حيث تتفاعل كل رابطة مزدوجة بصورة مستقلة عن الأخرى .

ب – المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة متراكمة " متجمعة " :-

ولها الترتيب التالي $C = C = C$ وأبسط هذه المركبات هو بروبان داي-ين $CH_2 = C = CH_2$ والمعروف بـ (Allene)

والشكل الفراغي للمركب يوضح أن الرابطتين لا تقعان في مستوي واحد وإنما تكونان في مستويين متعامدين مع بعضهما .

جـ – المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة متبادلة " متعاقبة " :-

تحتوي هذه المركبات علي روابط منفردة ومزدوجة متبادلة ولها التركيب التالي :

$$-\overset{|}{C}=CH-CH=\overset{|}{C}-$$

كما في 1 , 3- بيوتا – داي – ين

$$H_2C=C-CH=CH_2$$

ان هذه الصفة للدائينات المتبادلة تجعلها أكثر استقراراً من الدائينات الأخرى . وتتبع تفاعلات الدائينات بصورة عامة تفاعلات الرابطة المزدوجة . وقد تختلف هـذه المركبات بسرعة وطريقة إضافة الكواشف عليها .

ففي حالة الدائينات المنعزلة تكون سرعة إضافة الكواشف مقاربة لسـرعة تفـاعلات الإضافة في الألكينات . وبالطبع فإننا في هذه الحالة نحتاج الي ضعف كمية الكاشـف لكي تتم الإضافة إلي الرابطتين المزدوجتين .

$$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2\xrightarrow{2HCl}$$

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_3-C}\quad CH_2CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3\longrightarrow$$

وعند تفاعل الدائينات المتجمعة مع جزيئي بروم مثلاً يتكون البروبان رباعي البروم .

$$CH_2=CH=CH_2+2Br_2\longrightarrow BrCH_2-\overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{Br}{|}}{C}}-CH_2Br$$

أما الدائينات المتبادلة فإنها ليست فقط أكثر استقراراً من الـدائينات الأخـرى ولكنهـا تتصـرف بطريقـة غيـر اعتياديـة مـع الكواشـف الباحثـة عـن الإلكترونـات (HCl , HBr ... الخ) . فعند تفاعل 1 ، 3 – بيوتادايين مع مول واحد من كلوريد الهيدروجين (HCl) يحصل ناتجان هما :

$$CH_2 = C - CH = CH_2 \xrightarrow[25^\circ]{HCl} \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_3\,C}\,HCH = CH_2 \quad (1)$$

$$+$$

$$ClCH_2CH = CH - CH_3 \quad (2)$$

إن المركب (1) هو الناتج المتوقع من الإضافة المباشرة لكلوريد الهيدروجين إلي الرابطة المزدوجة . أما المركب الثاني من ناتج التفاعل فإنه مركب غير عادي نلاحظ أن الرابطة الثانية قد تحركت فيه إلي الوسط وأضيف جذر الكلور إلي ذرة الكربون – 1 . ولكي نشاهد ذلك بوضوح لنتتبع ميكانيكية إضافة كلوريد الهيدروجين :

<u>الخطوة الأولي :</u> يضاف البروتون إلي أحدي الرابطتين المزدوجتين ليعطي أيون الكربونيوم الثانوي الأكثر استقراراً .

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3\,C^+HCH = CH_2$$

<u>الخطوة الثانية (المحددة للنتائج) :</u> إن ارتباط الرابطة المزدوجة (مركز عالي الالكترونات) مع ذرة كربون تحمل شحنة موجبة (مركز منخفض الالكترونات) يؤدي إلي انتشار الشحنة الموجبة علي ثلاث ذرات كربون مما يؤدي إلي زيادة استقرار أيون الكربونيوم الناتج عن طريق الرزونانس .

$$H^+ + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CH{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2$$

δ+ كاتيون الليلي يعبر عنه δ+

$$CH_3 - \overset{\delta+}{C}H - CH - \overset{\delta+}{C}H_2$$

<u>الخطوة الثالثة :</u> ويظهر من الحالة الانتقالية هذه إن كلا من ذرة الكربون – 2 وذرة الكربون – 4 تحمل شحنة جزيئة موجبة مما يتوقع أن يهاجم الكاشف الباحث عن النواة (الجذر السالب) أياً من هذين الموقعين . وبالطبع فإن الموقع (الكربون – 2)

(كربونيوم ثانوي) يكون أكثر احتمالا (87 %) للتفاعل من الموقع (الكربون– 4) (كربونيوم أولي) .

$$CH_3C^{\delta+}H - CH - C^{\delta+}H_2 + :\ddot{Cl}: \longrightarrow \begin{cases} CH_3CH(Cl) - CH = CH_2 & \text{اضافة 1، 2} \\ CH_3CH = CHCH_2Cl & \text{اضافة 1، 4} \end{cases}$$

ان نسبة تكون المادتين الناتجتين تعتمد علي طاقة التنشيط . ففـــي درجـــات الحـــرارة العالية تصبح حركة الالكترونات عالية مما يزيد من نسبة الأيزومر (2) وبـــالعكس عند انخفاض درجة الحرارة فإن حركة الكترونات π تبطئ مما يزيد مـــن الآيزومـــر (1) . وتفاعل 1 و 3 – بيوتادااين مع بروميد الهيدروجين يوضح هذه النقطة .

$$CH_2 = CHCH = CH_2 + HBr \longrightarrow \begin{cases} \underset{(80\ \%)}{CH_3CH(Br)CH = CH_2} + \underset{(20\ \%)}{CH_3CH = CHCH_2Br} \\ \quad\downarrow 40^{\circ} \\ \underset{(20\ \%)}{CH_3CH(Br)CH = CH_2} + \underset{(80\ \%)}{CH_3\ CH = CHCH_2Br} \end{cases}$$

الأسئلـــــة

1-بين الخطأ في تسمية المركبات التالية :

مقارنة مع الطريقة النظامية (IUPAC) .

أ- 3- بنتين ،　　　　ب – 2- مثيل – 3- بنتين

جـ- 3- مثيل – 5- هكسين .

2-بين لأي من الألكينات التالية أشباه جزيئية (سس وترانس) ، ثم أرسم الشكل الهندسي لكل منها .

أ- بنتين　　　　ب- 2- بيوتين　　　　جـ- ثنائي مثيل- 3-بنتين

د- 2- مثيل – 3- اثيل 2- بنتين .

3- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية موضحاً المــواد الداخليــة وظــروف التفاعل لها .

أ- بروبين من $CH_3CH_2CH_2OH$

ب- بروبين من $CH_3CH_2CH_2Cl$ بين نواتج تفاعلات الحذف التالية

4- إذا كان الناتج يحتوي علي أكثر من ألكيين اشر إلي الناتج الرئيسي

أ – حذف H_2O من $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

ب- حذف HBr من $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$

ج – حذف H_2O من $CH_3CH(OH)CH(CH_3)_2$

د- حذف HCl من $(CH_3)_3CCl$

هـ-حذف HI من $CH_3CH_2-C(CH_3)(I)-CH_2CH_3$

5- اكتب النواتج الرئيسية لإضافة الماء المحفز بالحامض إلي .

أ – 2 – مثيل – 2 بيوتين .

ب- 3- بروبيل - 2- مثيل - 3- هكسين .

6-مركب صيغته الجزيئية C_5H_8 عند هدرجته في °25 م تكون C_5H_{10}
اكتب كافة الأشباه الجزيئية لهذا الألكين .

7- ارسم الصيغ التركيبية للأشباه الجزيئية مع ذكر أسماءها لكل من
أ - C_4H_8 ب- C_5H_{10}

8- ارسم الصيغة التركيبية لكل من المركبات التالية .
أ - ترانس - 2- بيوتين
ب- 5.2 ثنائي مثيل - 2 هكسين .
ج - سس - 4.3 - ثنائي أثيل - 3 هبتين .

9- أي من المركبات التالية محصلة قطبيها تساوي صفراً موضحاً ذلك برسم متجهات ثنائيات لكل مركب .

(أ) $Cl(H)C=C(H)Cl$ — Cl و H على الكربون الأول، H و Cl على الكربون الثاني

(ب) $Cl_2C=CH_2$ — Cl و Cl على الكربون الأول، H و H على الكربون الثاني

(ج) $F(H)C=C(H)Cl$ — F و H على الكربون الأول، H و Cl على الكربون الثاني

(د) $Cl_2C=CH_2$ — Cl و Cl على الكربون الأول، H و H على الكربون الثاني

(هـ) $F(H)C=C(H)Cl$ — F و H على الكربون الأول، H و Cl على الكربون الثاني

10- مركب صيغته الجزيئية C_6H_{10} ، عند تفاعله مع H_2 و Ni تكون المركب C_6H_{12} . وتفاعله مع مول واحد من البروم ينتج $C_6H_{10}Br_2$. أما معاملته مع الأوزون ثم مع Zn والماء فإنه يعطي الناتجين التاليين .

$$H - \overset{\overset{O}{\|}}{C}\ CH_3 \qquad\qquad H - \overset{\overset{O}{\|}}{C}\ CH_2CH_2CH_3$$

اكتب الصيغة التركيبية للألكين وأكتب معادلات تفاعله مع O_3 , Br_2 , H_2

11- ارسم الجذور الحرة الناتجة من الإنشطار المتجانس للأواصر في كـل مـن الجزيئات التالية :

$CH_3 \div CH_3 , H \div H, Cl \div Cl$

الباب الرابع
الألكاينات

الباب الرابع

" الألكاينات ALKYNES "

يطلق علي الهيدروكربونات التي تحتوي علي رابطة كربون – كربون ثلاثية بالألكاينات . ولهذه العائلة من المركبات الصيغة C_nH_{2n-2} وتسمي الرابطة الثلاثية أيضاً بالرابطة " الأستيلنية " والألكاينات بـ الأسيتيلينات نسبة لأبسط عضو فيها وهو الأستيلين ($HC \equiv CH$)

التسمية :-

تسمي الألكاينات بنفس الطريقة التي تسمي بها الألكينات حسب نظام **IUPAC** مع استبدال المقطع ين (**ene**) بالمقطع آين (**yne**) كما في المثال التالي :

$$\begin{array}{c} \quad\quad CH_3 \quad\quad\quad\quad\quad CH_3 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3CH_2CHCHC \equiv C - C\,CH_3 \\ | \\ CH_2CH_3 \end{array}$$

5- اثيل – 6.2 – ثنائي مثيل – 3 – اوكتاين

وعند تطبيق قواعد **IUPAC** في تسمية الأستيلين يصبح أسمه أيثاين (**ethyne**) ولازالت بعض الأسماء الشائعة تستعمل لتسمية الألكاينات البسيطة . ويمكن أن تسمي هذه المركبات أيضاً علي اعتبارها مشتقة من الأستيلين

$CH_3C \equiv CH$ — **مثيل استيلين** / **بروبان**

$CH_3C \equiv CCH_2CH_3$ — **اثيل مثيل استيلين** / **2- بنتاين**

إن الاستيلينات أحادية التعويض تسمي بالاستيلينات " الطرفية " والهيدروجين المــرتبط بذرة كربون الرابطة الثلاثية يسمي " بالهيدروجين الأستيليني "

$RC \equiv CH$ **هيدروجين استيليني**

رابطة ثلاثية طرفية

ويطلق علي الأيون السالب الناتج عن إزالة ذرة الهيدروجين الأستيلينية بـــ " الكاينايد "
$RC \equiv C^-$ (Alkynide)

<u>الكربون المهجن (Sp) – تركيب الأستيلين :–</u>

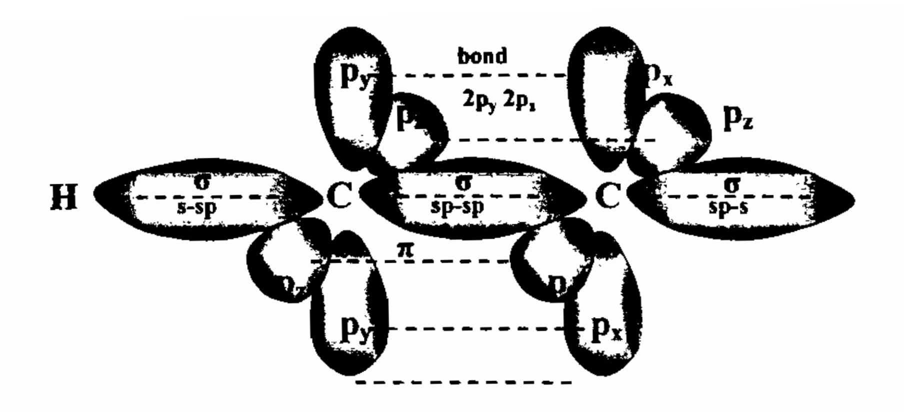
يتضمن بصورة عامة تركيب الرابطـــة الثلاثيـــة للألكاينـــات نفــس الأســـس الموصوفة لتركيب الرابطة المزدوجة . ان رابطة الكربون – الكربون الثلاثية تكـــون أقصر (**A 1.30**) من الرابطة المزدوجة (**A° 1.34**) وحتى الرابطـــة (**H – C**) المرتبطة بالرابطة الثلاثية هي الأخرى أقصـــر مـــن رابطـــة (**H – C**) المرتبطـــة بالرابطة المزدوجة .

1.08 A **1.20 A**

H —— C ≡ C —— H

180 C°

ويمكننا تفسير تركيب الأستيلين علي أساس تهجين المدارات . ان ذرة الكربـــون فـــي الأستيلين تحتوي علي مداري **sp** مهجنين وعلي مدار **p** . وترتبط ذرتا الكربون فـــي الأستيلين بتداخل مداريهما **sp** لتكوين رابطة سيجما **σ** . بينهما وبتداخل المـــدار **sp** الآخرين كل ذرة كربون مع ذرة هيدروجين ليعطي رابطة **σ** . وبتداخل الأوربيتالات **p** من كل ذرة كربون مع نظيره لذرة الكربون الثانية جانبيـــاً مكـــونين رابطتـــي **π** ، ويمكن توضيح كيفية تداخل أوربيتال **p** في الأستلين : –



الخــواص الفيزيائيــة :-

يتوقع أن تكون خواص الألكنيات والألكينات متشابهان وذلك لأحتوائهما علـي روابط π . ولكل هذه المركبات لها درجات غليان وانصهار متقاربة وقابليات ذوبـان متشابهة فهي لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات اللاقطبية .

تحضير الألكاينات :-

يمكن تحضير الألكاينات من الكاينات أخري أو عن طريق تفاعلات الحـذف . ولكي نفهم هذه التفاعلات بصورة أوضح نبدأ أولاً بتحضير الأسـتلين . فـي أحـدي الطرق يسخن فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم في فرن كهربائي للحصول علي كاربيـد الكالسيوم ومن ثم يعامل الكاربيد مع الماء ينتج الأستلين :

$$C + CaO \xrightarrow{3000 - 2000\ م} \underset{\text{كاربيد الكالسيوم}}{CaC_2}$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC \equiv CH$$

يمكن تحضير الألكاينات :

أ – من الألكاينات الطرفية :-

وذلك عن طريق تفاعل التعويض الباحث عن النواة بواسطة أيونات الأستليدات مع هاليدات الألكيل الأولية :

$$RC \equiv CH \xrightarrow[\text{في الأمونيا السائلة}]{Na\,NH_2} RC \equiv C^- Na^+ \xrightarrow{R^- X} RC \equiv CR^- + NaX$$

$$CH_3CH_2C \equiv CNa \xrightarrow{CH_3\,Br} CH_3CH_2C \equiv CCH_3 + NaBr$$

ان أيون الكايناید يسلك ككاشف باحث عن النواة حيث يزيح أيون الهاليــد مــن هاليــد الألكيل الأولي حسب الميكانيكية SN_2 .

$$RC \equiv \bar{C}: \ + \ H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-Br \longrightarrow RC \equiv C-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H \ + Br^-$$

ولا تستعمل لهذا الغرض هاليدات الألكيل الثانوية أو الثالثية لأن أيون الأسيتليد يســلك كقاعدة بدلا من كاشف باحث عن النواة ويؤدي الي حصــول تفاعــل حــذف هاليــد الهيدروجين من جزئية هاليد الألكيل وتكوين الألكين المقابل .

ب- من الألكاينات :-

يعامل الألكين مع البروم للحصول علي مركبات ثنائي البروم المجاور ومن ثم يعامل البروميد الناتج مع قاعدة قوية لحذف جزئيتين من بروميد الهيــدروجين وتــتم العملية بخطوتين . فالخطوة الأولي تؤدي الي تكوين البرومو الكين

$$RCH = CHR' + Br_2 \longrightarrow RCH(Br)CH(Br)R'$$

$$OH^- + RC(H)(Br) - C(Br)(H)R' \longrightarrow RC(Br) = CHR'$$

بروموالكيل

أما الخطوة الثانية فهي الأصعب وتؤدي الي الألكاين

$$NaNH_2 + R'C(H) = C(Br)R \longrightarrow RC \equiv CR' + NH_3 + NaBr$$

مثـــــال :-

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} CH_3CH_2CH(Br)CH_2Br \xrightarrow[\text{غليان مع مكثف راد}]{\text{إيثانول}} CH_3CH_2CH{=}CHBr$$

$$+\ CH_3CH_2\overset{+}{C}(Br) = CH_2 \xrightarrow[\text{زيت مغلي}]{NaNH_2} [CH_3CH_2C{\equiv}CH] \xrightarrow{NaNH_2} CH_3CH_2C{\equiv}C{:}^-Na^+$$

$$\xrightarrow{H^+} CH_3CH_2C \equiv CH$$

<u>تفاعلات الألكاينات :-</u>

تتميز الألكاينات بتفاعلات الإضافة الي الرابطة الثلاثيـــة ويمكــن أن تحــدث تفاعلات الإضافة مرة واحدة أو مرتين .

$$-C \equiv C- + Y-Z \longrightarrow \underset{Y}{\overset{}{>}}C=C\underset{Z}{\overset{}{<}} \xrightarrow{Y-Z} -\overset{Y}{\underset{Y}{C}}-\overset{Z}{\underset{Z}{C}}- \text{ or } -\overset{Z}{\underset{Y}{C}}-\overset{Y}{\underset{Z}{C}}-$$

إضافة الي هذه التفاعلات تدخل الألكاينات في تفاعلات أخري تعتمـد علـي حامضية ذرة هيدروجين الألكانيات الطرفية . فعند تفاعل هذه المركبات مع قواعد قوية مثل أميد الصوديوم ينكون أيون الكاينايد . وتستعمل هذه الكواشف القاعدية العضـوية في تحضير الكاينات أخري .

أ – إضافة الهيدروجين (الهدرجة) :-

يضاف إلي الرابطة الثلاثية للألكاينات مول واحد أو مولان من الهيـدروجين إعتماداً علي ظروف التفاعل والعامل المساعد . وتتفاعل الألكاينات مع جزئيتين مـن الهيدروجين عند استعمال البلاتين كعامل مساعد .

$$CH_3C \equiv CCH_3 \xrightarrow[H_2]{Pt} [\ CH_3CH = CHCH_3\ ] \xrightarrow[H_2]{Pt} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

وبإستعمال عامل مساعد خاص يمكن أن نضيف الألكاينات جزئية واحـدة مـن الهيـدروجين منتجة بذلك الألكاينات . ان استعمال المحفز بوريد النيكـل **(Nickel Boride) (P – 2)** في هدرجة الألكاينات يؤدي الي إضافة الهيدروجين من جانب واحد (ســن **syn**) مكونـة سس – ألكين .

$$CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{إضافة لجانب واحد}]{H_2/Ni_2B\ (P\text{-}2)} \underset{H}{\overset{CH_3CH_2}{>}}C=C\underset{H}{\overset{CH_2CH_3}{<}}$$

Cis (الأيزومر سس)

ويمكن استعمل محفز لاندرز أيضاً (يتكون من فلز البلاديوم pd وكاربونات الكالسيوم – أو كبريتات الباريوم) . وعند اختزال الألكاينات بفلزات قلوية مثل الليثيوم أو الصوديوم في الأمونيا السائلة أو أثيل أمين وفي درجات حرارة منخفضة تكون الإضافة ترانس .

$$CH_3(CH_2)_2-C\equiv C-(CH_2)_2CH_3 \xrightarrow[C_2H_5NH_2,\ -78°]{Li} \underset{H}{\overset{CH_3(CH_2)_2}{>}}C=C\underset{(CH_2)_2CH_3}{\overset{H}{<}}$$

الأيزومرترانس

ب- إضافة الهالوجين :-

تضاف الهالوجينات الي الرابطة الثلاثية للألكاينات بنفس الطريقة التي تم وصفها للألكينات عدا انه يمكن إضافة جزيئة واحدة أو جزيئيتين من الهالوجين في حالة الألكاينات .

$$-C\equiv C- \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} \underset{Br}{>}C=C\overset{Br}{<} \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} -\underset{Br}{\overset{Br}{C}}-\underset{Br}{\overset{Br}{C}}-$$

جـ - إضافة الماء

يضاف الماء الي الرابطة الثلاثية بسهولة وخاصة عند تحفيز التفاعل بحوامض قوية وأملاح الزئبقيك المائية لهذا الغرض . ان ناتج الأضافة الأولي (الأينول) غير ثابت ويترتب الي الألدهايد أو الكيتون

$$H-C\equiv C-H+H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} \left[\underset{H}{\overset{H}{>}}C=C\underset{OH}{\overset{H}{<}}\right] \rightarrow H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{O}{\overset{}{\overset{\|}{C}}}-H$$

اينول   كيتون أو الدهايد

ويتم الترتيب بإنتقال بروتون من الأكسجين الـــي ذرة الكربـــون مـــع ازاحـــة الالكترونات من ذرة الأكسجين الي ذرة الكربون وتكوين رابطة مزدوجة معها وبـــذلك يتحول الأينـــول الـــي مركـــب كاربونيـــك . وتعـــرف هـــذه الظـــاهرة التوتـــومرة (**Toutomerism**) وتتعجل بالحامض كما يظهر .

$$H^{+} + -\underset{\underset{OH}{|}}{C} = \overset{\overset{H}{|}}{C}- \longrightarrow -\underset{\underset{O}{||}}{C} - CH_2^{-}$$

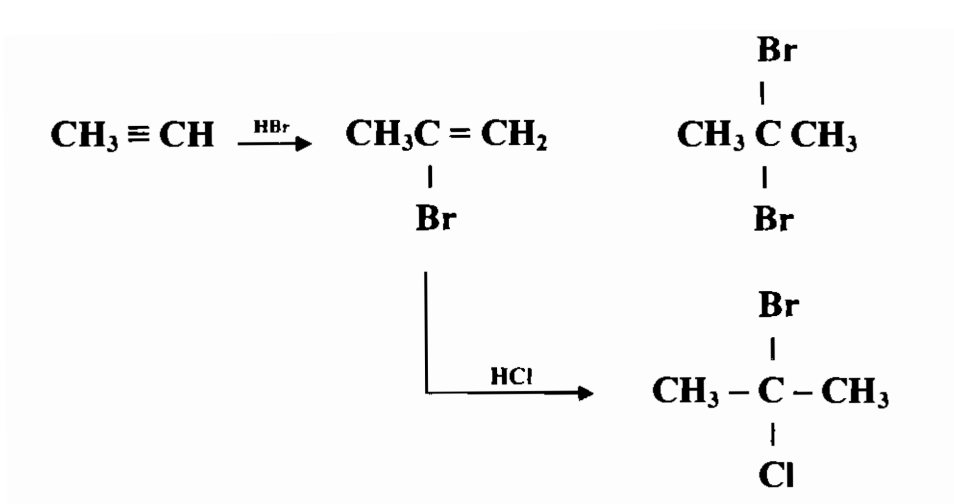
ان الأيزومر (ويسمي في هذه الحالة التوتومر **Toutomer**) الكيتوني يكون أكثر استقراراً من التوتومر الأينولي . والسبب في ذلك هو أن الأكســـجين أعلـــي ســـالبية كهربائية من الكربون ولذلك تكون حركة الكترونات الآصرة π باتجاه الأكسجين .

$$CH_3CH_2CH_2CH_2C \equiv CH \xrightarrow[H_2SO_4,\ H_2O]{HgSO_4} CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\underset{O}{||}}{C}CH_3$$

<u>د- أضافة هاليد الهيدروجين :-</u>

تتفاعل هاليد الهيدروجين (**HBr , HCl ...**) مع الألكاينات حيث ينتج هالو الكين (عند إضافة مول واحد) أو ثنائي هاليد الألكيل التوأم (**geminal dihalide**) (عند إضافة مولين) . وتجري الإضافة حسب قاعدة مارمونيكوف .

$$-C \equiv C- \xrightarrow{HCl} \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ \diagup \end{matrix} C = C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \\ Cl \end{matrix} \xrightarrow{HCl} -\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-$$



وتتطلب ميكانيكية إضافة HX الي الألكاينات تكون كاتايون الtاينيل (Vinyl cation) كناتج وسطي وإن هذه الأيونات تكون أقل إستقراراً من أيونات الألكيل الكاربونيوم .

$$RC \equiv CH \longrightarrow RC^{+} = CH_2 \xrightarrow{X^-} \underset{|}{\overset{X}{RC}} = CH_2$$

أما إضافة الجزيئة الثانية فتؤدي الي ناتج وسطي حيث يلعب الهالوجين دوراً مهماً في تثبيته عن طريق إشتراك الكترونات ذرة الهالوجين في روزناس مع الرابطة المزدوجة .

$$\overset{:\ddot{X}:}{RC} = CH_2 \;(H^+) \longrightarrow \overset{^{+}X}{\overset{\|}{RC}} - CH_3 \;(^{-}X) \longrightarrow R - \underset{X}{\overset{X}{C}} - CH_3$$

هـ - تفاعل الألكابنات مع هيدروبوران (B_2H_6)

يتفاعل الهيدروبوران (B_2H_6) مع الألكاينات في درجة الصفر المئوي ليتكون المركب الوسطي ثلاثي فاينيل بوران

$$3RC \equiv CR' + \frac{1}{2} B_2H_6 \longrightarrow \left(\begin{matrix} R & & R \\ & C = C & \\ H & & H \end{matrix} \right)_3 B \quad ....(1)$$

$$3RC \equiv CH + \frac{1}{2} B_2H_6 \longrightarrow \left(\begin{matrix} R & & H \\ & C = C & \\ H & & H \end{matrix} \right)_3 B \quad ....(2)$$

ولهذا التفاعل فائدة أكثر في اللتطبيق مع الألكاينات الطرفية فالبوران يضاف الـــي ذرة الكربون الطرفية وإن محصلة هذا التفاعل هي إضافة $BR_2 H$ الي الرابطة الثلاثية من جانب واحد (الإضافة سيس) . ويدخل الفاينيل بوران الناتج عـدة تفـاعلات مهمـــة ومفيدة . فهو يتفاعل مع حامض الخليك (تفاعل بروتنة) معطياً الكين المقابل .

$$CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{صفرة}]{B_2H_6} \left(\begin{matrix} CH_3CH_2 & & CH_2CH_3 \\ & C = C & \\ H & & H \end{matrix} \right)_3 B$$

$$\downarrow CH_3CO_2H$$

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 & & CH_2CH_3 \\ & C = C & \\ H & & H \end{matrix}$$

سس 3 – هكسين

الخاصية الحامضية للأستيلين والألكاينات الطرفية :

يكون الهيدروجين المرتبط بالأستلين أكثر حامضية مـــن الهيـــدروجين فـــي مركبات الألكانات أو الألكينات .

$$HC \equiv C - H \qquad CH_2 = C\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \qquad CH_3CH_2 - H$$

$Ka = 10^{-25}$ $\qquad$ $Ka = 10^{-10}$ $\qquad$ $Ka = 10^{-5}$

ويمكن تفسر تباين حامضية هذه المركبات بنوع تهجين الكربون في كل مركب . فالمدارات المهجنة ذات الصفة (s) الأعلى (أي أن الإلكترونات تكون أقرب الي النواة) تكون أكثر سالبية كهربائية . للمدارات sp للأستيلين 50 % صفة (s) وللمدارات sp^2 للألكينات 33 % صفة (s) أما مدارات sp^3 فلها 25 % صفة (s) فقط . لذلك فإن ترتيب زيادة السالبية الكهربائية للكربون في كل من حالات التهجين هي : $sp > sp^2 > sp^3$ إذن فإن ترتيب الحامضية النسبية للمركبات أعلاه تكون :

$$(1) < (2) < (3)$$

وبما أن ذرة كربون الأستلين هي الأكثر سالبة ، كهربائياً فلها القابلية علي تقبل المزدوج الألكتروني في الأنيون بعد فقد البروتون .

$$CH \equiv CH + B: \rightleftharpoons BH + HC \equiv C:$$

لذا نجد أن الأستلين يكون مشتقات فلزية بإستبدال ذرة هيدروجين واحدة (في حالة الألكاينات الطرفية) أو كلتا ذرتي الهيدروجين في حالة الأسيتلين

$$CH \equiv CH \xrightarrow{Na} \underset{\text{أستيلايد الصوديوم}}{CH \equiv C^- Na^-} \longrightarrow \underset{\text{أسيتلايد ثنائي الصوديوم}}{NaC \equiv CNa}$$

عند إمرار غاز الأستلين في محلول كلوريد النحاسوز الأمونيومي أو نترات الفضة الأمونيومية . يترسب أستيلايد ثنائي النحاس الأحمر (Cu_2C_2) أو أسيتالايد ثنائي الفضة (Ag_2C_2) .

$$CH \equiv CH + 2Ag(NH_3)_2^+ \longrightarrow \underset{\text{أستيلايد الفضة راسب أبيض}}{AgC \equiv CAg}$$

ويستخدم هذا التفاعل في الكشف عن الألكاينات الطرفية

$$RC \equiv CH + Cu(NH_3)_2^{+}Cl^{-} \longrightarrow \underset{\text{راسب أحمر}}{CuC \equiv CR}$$

<u>شق الرابطة الثلاثية للألكاينات بواسطة الأكسدة :-</u>

أ – مع الأوزون عند معاملة الألكاينات مع الأوزون تنشق الرابطة الثلاثية وينتج عــن ذلك حامضان كاربوكسيليان .

$$RC \equiv C\acute{R} \xrightarrow[2-H_2O]{1-O_3} RCOOH + \acute{R}\,COOH$$

ب– مع برمنجنات البوتاسيوم يتكون نفس الناتج عند معاملة الألكاينات مــع محلــول برمنجنات البوتاسيوم القاعدية .

$$RC \equiv C\acute{R} \xrightarrow[2-H^{+}]{1-KMnO_4/OH} RCO_2H + \acute{R}\,CO_2H$$

$$CH_3CH_2C \equiv CCH_3 \xrightarrow[2-H^{+}]{1-KMnO_4} CH_3CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-OH + CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-OH$$

الأسئلــــة

1-بين كيف يمكنك تحويل كل من المواد التالية الي النواتج المبينة :

أ- $CH_3C \equiv CCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2C(=O)CH_3$

ب- $CH_3C \equiv CCH_3 \longrightarrow$ (CH₃)(H)C = C(CH₃)(H) — CH_3 و H على ذرة الكربون الأولى، و CH_3 و H على ذرة الكربون الثانية (مجموعتا CH_3 في الأعلى)

جـ- $CH_3C \equiv CCH_3 \longrightarrow$ (H)(CH₃)C = C(CH₃)(H) — H (أعلى) و CH_3 (أسفل) على ذرة الكربون الأولى، و CH_3 (أعلى) و H (أسفل) على ذرة الكربون الثانية

2-بين نواتج التفاعلات التالية :

(أ) $CH_3CH = CHCH_3 + 2HBr \longrightarrow$

(ب) $CH \equiv CCH_2\,CH_3 + H_2\,/\,H_2SO_4 \longrightarrow$

3-أكتب نواتج التفاعلات بين 1 – هكساين وكل من الكواشف التالية :

أ- مكافئين من HCl

ب- مكافئين من Br_2

ج- $NaNH_2$ مذاب في الأمونيا السائل

د – وزن مكافئ واحد من Br_2

هـ – الماء بوجود $HgSO_4\,,\,H_2SO_4$

4- كيف تعلل أن الأستيلين أقوي حامض من الأثلين مستعيناً بنظرية الجزيئي .

5- أعط كشفاً كيميائياً بسيطاً يمكنك بواسطته التميز بين

أ - 1- بنتين و 1-بنتاين .

ب- 1- هكسين و 1- هكساين

ج - 1- بيوتين و 2- بيوتاين

د- 1- بيوتاين و 2- بيوتاين

6- مركب (أ) صيغته اجزيئية C_6H_{12} عند هدرجته يعطي المركب C_6H_{14} وهند معاملة (أ) مع الأوزون ومن ثم مع الزنك والماء يعطي الناتجين التالين

$$H\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 2CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

أكتب الصيغة التركيبة للمركب (أ) ومعادلات تفاعل (أ) مع كل من الهيدروجين والبروم وكذلك مع ماء البروم .

7- مركب (أ) صيغته الجزيئية C_6H_{10} عند إضافة مول واحد من الهيدروجين اليه يتكون المركب (ب) صيغته C_6H_{12} . (ب) يتفاعل بسهولة مع HBr معطياً (ج) صيغته $C_6H_{13}Br$ وعند معاملة (ب) مع الأوزون ومن ثم مع الزنك والماء يعطي مولين من

$$CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

اكتب الصيغة التركيبية ل (أ) ومعادلة تفاعل (ب) مع كل من H_2O , HBr .

8- اذكر الأسم والصيغة التركيبية لكل من الألكاينات الداخلة في التفاعلات التالية :

أ - $$C_7H_{12} \xrightarrow[2-H_2O]{1-O_3} \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_3-CH}\,CO_2H + CH_3CH_2CO_2H$$

ب -

$$C_7H_{12} \xrightarrow{2H_2 / Pt} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$C_7H_{12} \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+} C_7H_{11}Ag \downarrow$$

جـ -

$$C_7H_{12} \xrightarrow{2HCl} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-CH_2\,CH_2CH_3$$

9- اكتب النواتج المتوقعة من التفاعل بين أ - بنتاين وكل من :

أ- مول واحد Br_2

ب-مول واحد HCl

ج-مولان HBr بوجود بيروكسيد

د- H_2O بوجود H_2SO_4 و $HgSO_4$

هـ- H_2 بوجود Ni وضغط

و- $NaNH_2$ في الأمونيا السائلة

ز- $NaNH_2$ ومن ثم CH_3I

ح- $Ag(NH_3)_2OH$

10 – وضح كيف يمكنك الحصول علي المركبات التالية من تفاعل 1- بيوتاين مع أي من الكواشف اللاعضوية المتوفرة :

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}=CH_2$$

ب- $(CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2Br$

جـ - $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$

الباب الخامس
المركبات الأروماتية

الباب الخامس

" المركبات الأروماتية

" Aromatic compounds "

كان كيكولية أول من شخص أن المركبات الأروماتية جميعها تحتــوي علــي وحدات مكونة من ستة ذرات كربون وتحتفظ هذه الوحدات بكيانها واستقرارها خــلال معظم التفاعلات الكيميائية . ومع تقدم الزمن . تبين من خلال الدراسات والبحــوث أن لهذه المركبات علاقة بتركيب البنزين . لذا أصبح اصطلاح " الأروماتية " يطلق علــي البنزين ومشتقاته (البنزنويد) (**Benzenoids**) وهذه المركبات حلقية ولكنها تختلف في صفاتها عن المركبات الحلقية الأليفاتية .

البنزيــن :-

البنزين له الصيغة الجزيئية C_6H_6 وقد أوضحت الدراسات الأولية أن جزيئــة البنزين غير مشبعة . ولأنها غير مشبعة فإننا نتوقع أن تعاني تفــاعلات الإضــافة ، كإضافة البروم مثلاً ، الا أن جزيئة البنزين لا تتفاعل مع البروم فــي رابــع كلوريــد الكربون ولا يزيل لون البروم . وحتي إضافة الهيدروجين لا تتم تحــت الظــروف الا بوجود محفز مثل النيكل .

غير أن البنزين يتفاعل مع البروم بوجود حامض لويس مثلاً $FeBr_3$ كعامــل مساعد حيث تحل ذرة البروم محل ذرة هيدروجين في جزيئة البنزين مع انبعاث **HBr** . ونتيجة لهذا التفاعل يحصل مشتق واحد للبنزين احادي البروم هو البرومو بنــزين ، ولا يحصل خليط من مشتقات البنزين أحادي البروم . ويدل هذا أما علي وجــود ذرة هيدروجين واحدة في جزيئة البنزين يمكن استبدالها أو أن جميــع ذرات الهيــدروجين المرتبطة بالحلقة متكافئة من حيث الموقع والفعالية وإن استبدال أي منها يعطي نفــس المشتق . وللتوصل الي الاستنتاج الصحيح يجب فهم تركيب جزيئة البنزين أولاً .

تركيب البنزين :-

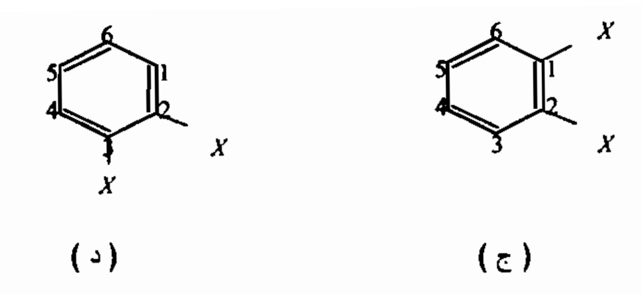
ان تحليل العناصر يدل علي أن الصيغة الجزيئية للبنزين هي C_6H_6 . وهـذه الصيغة تختلف عن صيغة السايكلوهكسان C_6H_{12} (الألكان ذو الحلقة السداسـية) . ويظهر ان الفرق في عدد ذرات الهيدروجين هو (6) ويتوقع من هذا الاسـتنتاج ان البنزين يجب أن يدخل تفاعلات الإضافة المعروفة للمركبات غيـر المشـبعة دون أي صعوبة الا أن الحقيقة هي عكس ذلك .

ان مقاومة البنزين دخول تفاعلات الإضـافة الخاصـة بالألكينـات ودخولـه تفاعلات التعويض الأيونية واستقراره العالي كلها تؤلف الخاصية الأروماتية التي يتمتع بها البنزين ومشتقاته .

وقد اقترح كيكولية التركيب الحلقي للبنزين حيث تكون ذرات الكربون في حلقة سداسية وترتبط مع بعضها بروابط منفردة ومزدوجة متبادلة وتكون لكل ذرة كربـون ذرة هيدروجين مرتبطة بها . ان هذا التركيب الحلقي المقترح من قبل كيكولية يجيـب علي بعض التساؤلات : ان ذرات الكربون الستة جميعها مرتبطة بأربعة روابط . وان كل ذرات الهيدروجين في البنزين متكافئة .

(ب) (أ)

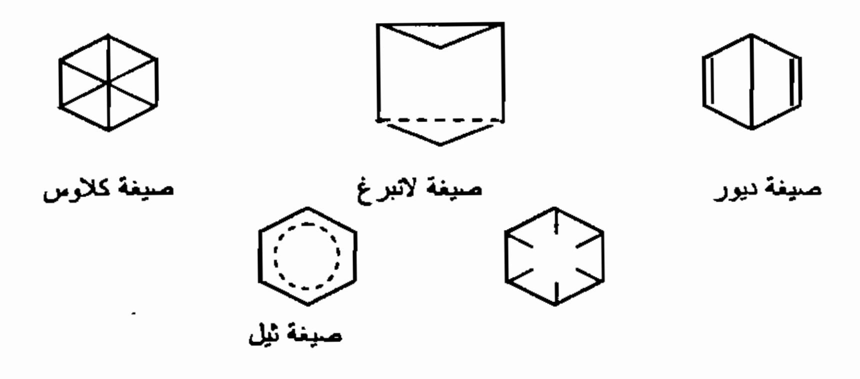
لكننا لو أمعنا النظر في الشكل (ب) لوجدنا أن الروابط المزدوجة هـي بـين ذرات الكربون 1 ، 2 و 3 ، 4 و 5 ، 6 . والروابط المفردة هي بين ذرات الكربون 2 ، 3 و 4 ، 5 و 6 ، 1 . ماذا يعني لنا هذا التركيب الثابت للروابط . أننا لو استبدلنا ذرتي هيدروجين علي ذرة الكربون – 1 وذرة الكربون – 2 لحصلنا علي الأيزومـر (ج) يختلف عن الأيزومر الناتج عن استبدال ذرتي هيدروجين علـي ذرة الكربـون – 2 وذرة الكربون – 3 (د) .



(د)　　　　(ج)

الروابط المزدوَجة في الأيزومر (ج) هي بين ذرتي الكربون اللتين تحملان (**X**) . أما في الأيزومر (د) فإن ذرتي الكربون هاتين تربطهما رابطة منفردة . وبسبب هذا التصور أقترح كيكولية ان للبنزين صيغتين وأن هاتين الصيغتين فـــي حالـــة تـــوازن مستمر – لا يمكن فصل الواحدة عن الأخري .

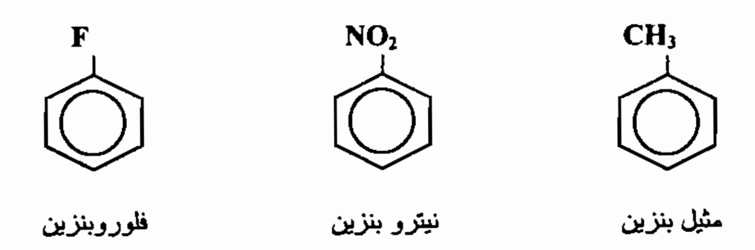
وعلي الرغم من أن إضافة هذا المقترح من قبل كيكولية قد أجاب علـــي التســاؤلات . فإننا ندرك في الوقت الحاضر بأنه لا توجد للبنزين صيغتان أصلاً . الا ان المعنين في الكيمياء مازالوا يستعملون صيغة كيكولية لأسباب عملية وهي مفضـــلة علـــي جميـــع التراكيب المقترحة الأخري للبنزين .


صيغة ديور　　صيغة لاتبرغ　　صيغة كلاوس

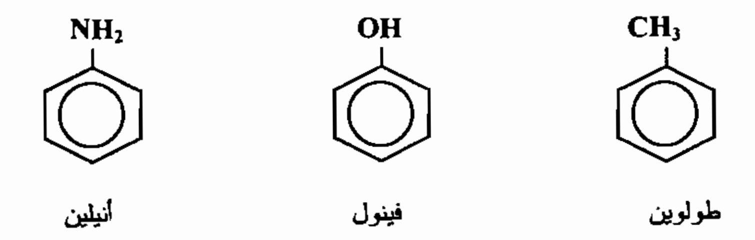
صيغة ثيل

تسمية مشتقات البنزين :-

تستعمل طريقتان في تسمية مشتقات البنزين أحاديـــة التعــويض فـــي معظــم المركبات يكون الينزين الأسم الأم يسمي المشتق عندئذ بإلحاق اســم البنــزين باســم المجموعة المعوضة كما في :



ولبعض المركبات اسماء خاصة تشمل المجموعة المعوضة والبنزين معاً ، مثل المثيل بنزين الذي غالباً ما يسمي طولوين (**Toluene**) ، والهيدروكسي بنزين الذي يسمي بالفينول (**Phenol**) والأمينو بنزين الذي يسمي بالأنيلين (**Aniline**) .

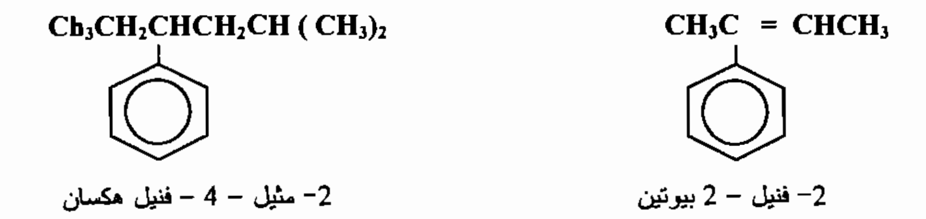


أما في حالة مشتقات البنزين ثنائية التعويض فيجب أن نشير في تسمية المركــب الـــي الموقع النسبي للمجموعتين المعوضتين . توجد ثلاث أيزومرات لمشتقات البنزين ثنائية التعويض . ويثار لها بـــ أورثـــو (**Ortho**) ، ميتـــا (**meta**) وبـــارا (**Para**) وتختصر الي (**P^-, m^-, O^-**) . ومن هذه المركبات .

اما اذا كانت هناك أكثر من مجموعتين معوضتين فتستعمل في هـــذه الحالـــة الأرقـــام لتعيين مواقع المجاميع . كما في الأمثلة :

CH_3 , Cl , Br CH_3 , Br , Br

وفي حالات أخري تعتبر مجموعة الفنيل (فنيل) مجموعة معوضـــة علـــي سلســـلة الكربون الأليفاتي :



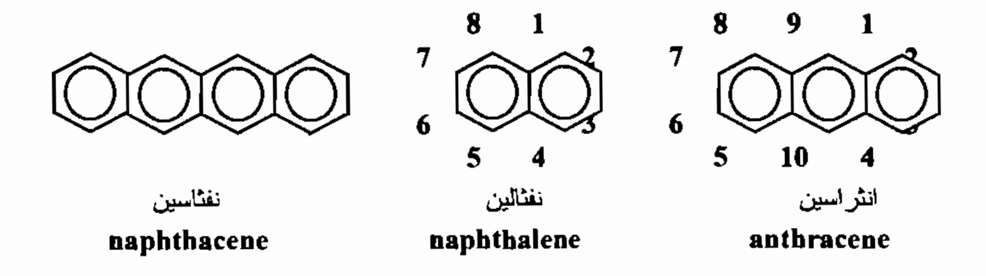
ويمكن استعمال أحدي الرموز التالية بدلاً من رسم حلقـــة البنـــزين Ph^- أو $Ø^-$ أو C_6H_5 لمجموعة الفنيل أما مجموعة البنزيل فيقصد بهـــا المجموعـــة المشـــتقة مـــن الطولوين .

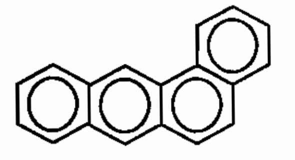
$CH_2 - H$ → CH_2^-

طولوين   شق البنزيل

المركبات الأروماتية المحتوية علي أكثر من حلقة :

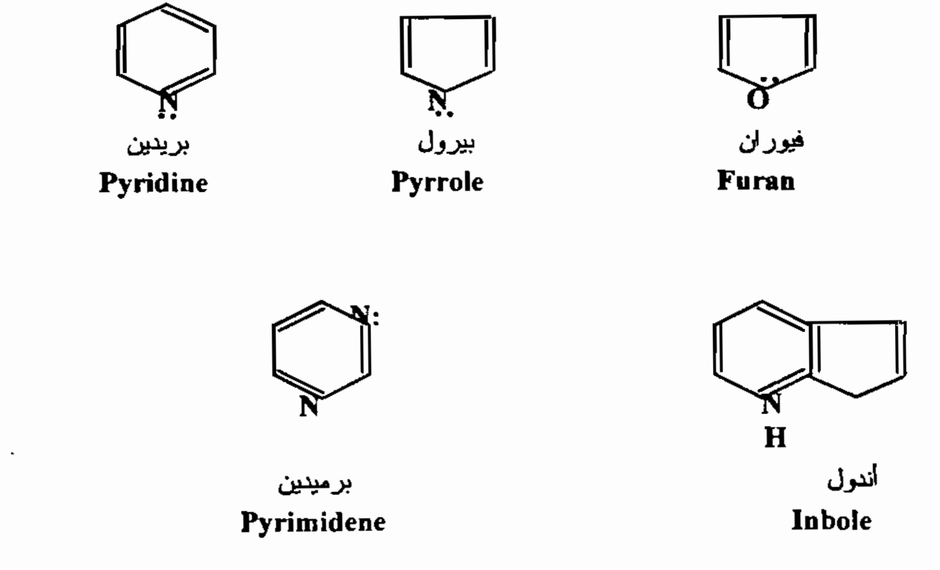
1- هذه المجموعة من المركبات الأروماتية متعددة الحلقات المتجانسة .





بنزو و[أ] انثراسين
Benzo-[A] anthracene

2- توجد مركبات أروماتية في الطبيعة تحتوي حلقتها أيضاً علي عنصر آخر غير الكربون وتسمي هذه المركبات " بالحلقية غير المتجانسة " وفي أدناه بعض الأمثلة :



التفاعلات الأروماتية (تفاعلات التعويض الباحثة عن الألكترونات) :

تمتاز التفاعلات الأروماتية بأنها تفاعلات تعويض . وتتم بوجود كواشف باحثة عن الألكترونات . لذلك تسمي هذه التفاعلات بـ " تفاعلات تعويض باحثة عن الألكترونات " . ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل العام التالي :

$$C_6H_6 + E^+ \longrightarrow C_6H_5E + H^+$$

حيث E^+ يمثل كاشف باحث عن الألكترونات وبواسطة تفاعلات التعويض الباحثة عن الألكترونات يمكن تحضير مشتقات البنزين المعوضة التي لا يمكن الحصول عليها بطريقة أخري وفي هذا الفصل سوف نحاول شرح التفاعلات التي من خلالها يمكن أدخال :

1- مجموعة نيترو (NO_2) وتسمي بتفاعلات النيترة .
2- مجموعة الهالوجين (X) وتسمي يتفاعلات الهلجنة .
3- مجموعة حامض سلفونيك (SO_3H) وتسمي بتفاعلات السلفنة .
4- مجموعة الكيل (R) وتسمي تفاعلات الألكلة .
5- مجموعة أسيل (RCO) وتسمي بتفاعلات الأسيلة .

كل هذه التفاعلات تتطلب مهاجمة كاشف باحث عن الألكترونات لحلقة البنزين . وسوف ندرس كل تفاعل علي حدة ونوضح ميكانيكيته .

أ- الهلجنة :-

سبق وأن تكلمنا عن تفاعلات الألكينات مع البروم . ويحدث هذا التفاعل بسرعة وفي درجات حرارة منخفضة حيث يضاف البروم الي الألكين .
ان هذا التفاعل طارد للحرارة وذلك لأن حصول رابطتي كربون – بروم مصحوب بانبعاث طاقة أكبر من الطاقة اللازمة لكسر رابطة بروم وفتح رابطة π وعلي العكس

فإن إضافة جزيئة بروم الي الرابطة المزدوجة من حلقـة بنـزين يكـون مصـحوباً بإمتصاص طاقة :-

$$C_6H_6 \xrightarrow[\text{إضافة}]{Br_2} C_6H_6Br_2$$

ان البروم لا يتفاعل مع البنزين تحت نفس الظروف المستعملة في تفاعلاته مع الألكينات . ولكن عند إضافة أحد حوامض لويس الملائمة مثل بروميد الحديد يحـدث التفاعل ويكون الناتج إحلال ذرة بروم محل ذرة هيدروجين في حلقة البنزين بدلاً مـن تفاعل الإضافة المتوقعة :

$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HBr$$

وهذا التفاعل طارد للحرارة أيضاً . ان وجود حامض لويس كمحفـز يسـاعد علي سحب أيون البروميد السالب بقوة من جزيئة البروم تاركاً أيون البروميوم الموجب (Br^+) أو ما يسمي بالكاشف الباحث عن الإلكترونات

$$Br-Br + FeBr_3 \rightleftharpoons Br-Br:FeBr_3$$

ان الناتج الوسطي من تفاعل أيون البروميوم مع البنزين هـو كاربوكـاتيوم متبـادل (**Conjugated cation**) . ولهذا الأيون شكل فراغي حلقي مسطح تكون فيـه ذرة الكربون الحاملة لذرة البروم المشبعة (كربون رباعي السطوح) مرتبطة مـع بقيـة

ذرات الكربون الخمسة لحلقة البنزين حيث تنتشر الشحنة الموجبة وبذلك يكتسب هـذا الكاتيون استقراراً كما يتضح :

والخطوة التالية بعد تكون الناتج الوسطي (الأيوني) هو فقدان بروتون (نزع بروتون من أيون الكربوكاتيون) لكي تسترجع التفاعل نظام π المستقر (اللاموقعية – الصفة الأروماتية) وتكون محصلة التفاعل ناتج يتم فيه تعويض احدي بروتونات الحلقة بذرة هالوجين = بروم (بدلاً من تفاعل الإضافة المتوقع في أنظمة π) . ويساعد في نزع البروتون وجود أيون FBr_4^- السالب . ويمكن أن تلخص خطوات التفاعل بـــ :

Br – Br – $FeBr_3$ —بطيء→

H Br ⟷ H Br ⟷ الخ . + Fe^-Br_4

أيون أرونيوم

H Br: :Br – $FeBr_3$ —سريع→ Br : + H – Br: + $FeBr_3$

ب- النيترة (Nitration) :-

يتفاعل البنزين مع مزيج من حامض النيتريك وحامض الكبريتيـك المركـزين حيث يتكون النيتروبنزين . وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :-

1- تكوين أيون النيترونيوم (Nitronium ion) NO_2^+ (كاشف باحـث عـن الالكترونات) .

$$H-O-NO_2 + HOSO_3H \;(H_2SO_4) \rightleftharpoons H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O^+}-NO_2 + HSO_4$$

$$H-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{O}-NO_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons \underset{\text{أيون نيترونيوم}}{NO_2} + H_3O^+ + HSO_4^-$$

ويمكن تلخيص المعادلتين بـــ

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

ان ايون النيترونيوم يشبه جزئية ثاني أكسيد الكربون حيث تكــون الجزيئــة خطيــة (مسطحة) ويعتبر كاشف باحث عن الألكترونات قوياً .

$$O = N^+ = O$$

2- يتفاعل أيون النيترونيوم مع البنزين وكوناً الكربوكاتيون :

NO_2 بطيئة → (H, NO_2) ↔ (H, NO_2) ↔ (H, NO_2)

الكاربوكاتيون المتيث بالرزونانس

3- استخلاص بروتون من أيون الكربوكاتيون (بنتادايينيــل) بواســطة القاعــدة HSO_4^- ويتكون المركب نيتروبنزين .

$$C_6H_6(H)(NO_2) + H_2SO_4^- \xrightarrow{\text{سريعة}} C_6H_5NO_2 + H_2SO_4$$

ج- السلفنة (Sulfonation) : -

يتفاعل البنزين مع حامض الكبريتيك الداخن في درجة حرارة الغرفة معطياً حامض البنزين سلفونيك . ان حامض الكبريتيك الداخن يحتوي على ثالث أكسيد الكبريت (SO_3) .

ويمكن لتفاعل السلفنة أن يحدث في حامض الكبريتيك المركز الا أن التفاعل يكون أبطأ . كما رأينا في تفاعل النيترة فإن تفاعل السلفنة يتم بخطوات يمكن تلخيصها كالآتي :

1- (في حالة استعمال حامض الكربيتيك المركز فقط) .

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

2- ويحدث التفاعل التالي بين ثالث أكسيد الكبريت والبنزين .

$$C_6H_6 + O{=}S({=}O){=}O \underset{}{\overset{\text{بطيء}}{\rightleftharpoons}}$$

$$C_6H_6(H)(SO_3) \longleftrightarrow C_6H_6(H)(SO_3) \longleftrightarrow C_6H_6(H)(SO_3)$$

أيون أرينيوم

3- ثم انتقال بروتون من الكاربوكاتيون الي القاعدة HSO_4

$$\text{C}_6\text{H}_6(\text{H})(\text{SO}_3) + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$$

4- يتم تبادل بين القاعدة السلفونات وحامض الهيدروكسونيوم (H_3O^+) .

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

جميع خطوات عكسية وتصل حالة إتزان . أي اننا عند كتابة معادلات تفاعل البنزين أو مشتقاته مع حامض الكبريتيك يجب أن نشير الي حالة الإتزان في معادلة التفاعل .

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$$

ويعني ذلك انه يمكن تحرير البنزين من حامض البنزين سلفونيك في تفاعل عكسي . ويتحقق ذلك بمعادلة خامض السلفونيك مع حامض الكبريتيك المخفف وإمرار بخار خلال مزيج التفاعل باستمرار (في مثل هذه الظروف وجود كمية كبيرة من الماء ينزاح الإتزان الي جانب الأيسر من التفاعل ويتحرر البنزين .

د- الألكلة : (تفاعل فريدل - كرافتس) :-

Fridel-Crafts alkylation reaction :-

ان تفاعلات فريدل - كرافتس هي تفاعلات تعويض باحث عن الألكترونات حيث يكون الكاشف الباحث عن الالكترونات أيون الألكيل كاربونيوم (كاربوكاتيون) أو أيون الأسيليوم RCO^+ والذي سيأتي ذكره في تفاعل الأسيلة وبإتباع هذا التفاعل يمكننا مشتقات الألكيل ومشتقات الأسيل للبنزين .

$$C_6H_6 + R-X \xrightleftharpoons{AlCl_3} C_6H_5R + HX$$

وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :-

1- يتم تكوين الألكيل كاربونيوم بمساعدة هاليد الألومونيوم أو هاليد البورون .

$$(CH_3)_2CH-Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons (CH_3)_2CH^+ + AlCl_4^-$$

كلوريد أيسوبروبيل — كاتيون كربوني

2- مهاجمة أيون الألكيل كاربونيوم حلقة البنزين وتكوين أيون كـــاربونيوم آخـــر مثبت الرزونانس .

$$C_6H_6 + CH(CH_3)_2^+ \rightleftharpoons [C_6H_6-CH(CH_3)_2]^+$$

كربون آخر مثبت بالروزانانس

3- سحب بروتون من أيون الكاربونيوم الوسطي من قبل القاعدة $AlCl_4^-$

$$[C_6H_6-CH(CH_3)_2]^+ + AlCl_4^- \rightleftharpoons C_6H_5-CH(CH_3)_2 + HCl + AlCl_3$$

أيسوبروبيل بنزين

ويعتمد تكوين الكاربوكاتيون الوسطي على نوع هاليد الألكيل المســتعمل . فمركبــات هاليدات الألكيل الأولية لا تكون أيون كاربونيوم بسهولة . ومن المعتقــد أن حــامض

لويس يكون معقداً مستقطباً مع هاليد الألكيل الأولي تزداد فيه سعة ذرة الكربـــون فـــي البحث عن الإلكترونات :

$$RCH_2^{\delta+} \;....\; {}^{\delta-}XalX_3$$

أما في حالة استعمال هاليدات الكيل الثانوية أو الثالثية فإن تكوين أيـــون الكربونيـــوم أسهل.

هـــ - الأسيلة : (تفاعل فريدل – كرافتس)

Friedel-Crafts acylation :-

يتضمن تفاعل الأسيلة إحلال مجموعة أسيل في حلقة البنزين . ان مجموعـــة الكربونيل تكون قاعدية . ويمكنها تكوين معقد مع حامض لويس قوي مثيـــل كلوريـــد الألومنيوم .

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl: + AlCl_3 \rightleftharpoons R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl: AlCl_3$$

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl: + AlCl_3 \rightleftharpoons \underbrace{R-C=O: \longleftrightarrow C\equiv O:}_{\text{أيون أسيليوم (هجين طنين)}} + AlCl_4^-$$

وتكون الخطوة الثانية في التفاعل هي الخطوة المحددة البطيئة وهي مهاجمـــة أيون الأسيليوم للحلقة الأروماتية وتكوين أيون كاربونيوم آخر .

$$C_6H_6 + R-C\equiv O^+ \longrightarrow [C_6H_6(H)(C(=O)-R)]^+$$

أيون أرينيوم

أما الخطوة الثالثة فهي لفظ بروتون من أيــون الكــاربونيوم هــذا واســتعادة النظــام الأروماتي للحلقة .

$$\text{C}_6\text{H}_5^{+}(\text{H})\text{C(=O:)}-\text{R} + \text{AlCl}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C(=O)}-\text{R} + \text{HCl} + \text{AlCl}_3$$

وكما يظهر ان خطوات تفاعل الأسيلة مشابهة تماماً لخطوات التفاعــل الباحثــة عــن الالكترونات الأخري ويكون الناتج النهائي في هذا التفاعل كيتوناً أروماتياً . وبســبب ارتباط مجموعة الكربونيل بحلقة البنزين يصبح له مركز قاعدي . لذلك يتكون معقد مع كلوريد الألمونيوم . كناتج نهائي في تفاعلات الأسيلة . ولكن خلال عمليــات فصــل المادة يتحطم هذا المعقد بفعل الماء .

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{C(R)=O:} + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C(CH}_3\text{)(-R)=O:AlCl}_3$$

$$\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C=O : AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C=O :} + \text{AlCl}_2\text{(OH)} + \text{HCl}$$

تأثير المجاميع المعوضة (الفاعلية والتوجيه) :

أ- شرح التوجيه استناداً الي توزيع الشحنة :

يعتمد توزيع الشحنة في مشتقات البنــزين علــي تــأثير قطبيــة المجموعــة المعوضة . فعندما تكون المجموعــة الموجــودة فعــلاً علــي حلقــة البنــزين هــي

HO^- , RO^- H_2^- , N , R فإن الكاشف الباحث عن الالكترونات المهاجمة تحتل الموقع أورثو البارا بالنسبة لتلك المجموعة . ان الصفة المشتركة بين هذه المجاميع هو أن الذرة المرتبطة فيها مباشرة بالحلقة تحتوي علي الأقل مــزدوج الكترونـــي غيــر مشترك يستطيع الإشتراك في رز ونانس مع الحلقة الأروماتية مما يؤدي الـــي زيـــادة الكثافة الألكترونية في الموقعين أورثووالبار

III ⟷ IV ⟷ V ⟷ VI

ان الأشكال (IV , VI) تمثل التراكيب الرزوماتية الواهبة للأنيلين . ويظهر من هذه التراكيب ان أعلي تركيز للشحنة السالبة هو في مواقع الأورثووالبارا . لذا فإن الكاشف الباحث عن الالكترونات سيهاجم بطبيعة الحال واحداً من هذه المواقع أو أكثر . حيــث يحصل الأرتباط . ونظراً لزيادة تركيز الكثافة الألكترونية في المواقع الأورثووالبـــارا فإن وجود المجموعة المعوضة هذه علي حلقة البنزين قد ساهم في زيادة فعالية الحلقة ، أي انها سهلت تفاعلات التعويض بوجودها .

VII ⟷ VIII ⟷ IX ⟷ X

وعندما تكون المجموعة المعوضة علي الحلقة هي أحـــدي هـــذه المجـــاميع : NO_2 , $- SO_3H$, CHO . فإن تأثيرها علـــي تفاعـــل التعـــويض الباحـــث عـــن الألكترونات هو توجيه الكاشف المهاجم نحو موقع الميتا . وتحتوي هذه المجاميع علي الأقل علي ذرة ساحبة للألكترونات تستطيع سحب الكثافة الالكترونية من الحلقة عـــن طريق التأثير الحاث أو عن طريق الرزونانس ولذلك تقل الكثافة الألكترونية في موقعي الأورثو والبارا وتسهل التعويض في الموقع الميتا .

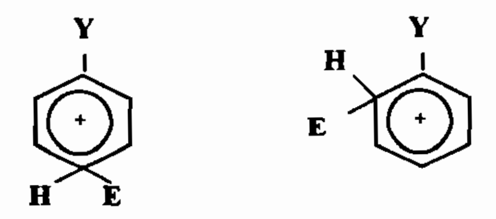
ويظهر من التراكيب الواهبة للنترو بنزين (X – IX) ان الحلقة تحتوي علي شحنة موجبة في الموقعين الآخرين من هذه الحالة يكون نسبياً أعلي كثافة الكترونية : لذا فإن المجاميع هذه توجه الكواشف الباحثة عن الإلكترونات الي الموقع الميتـــا . ان الكثافة الألكترونية العالية نسبياً في الموقع ميتا هي نتيجة تأثير المجموعة إضافية فـــي سحب الألكترونات عن الموقعين الأرونو والباراوليس بسبب إكتساب الكترونات إضافة في هذا الموقع ، مما يقلل من فعالية الحلقة بصورة عامة . لذا فإن المجاميع المعوضة منهذا النوع الموجه للموقع ميتا تؤدي الي خفض فعالية حلقة البنزين . أي أن تفاعلات التعويض تكون أصعب (أبطأ) بوجودها .

<u>ب- شرح التوجيه معتمداً علي استقرار أيون الكربونيوم (معقد σ) :-</u>

لنأخذ المركب (XI) حيث Y يمثل مجموعة معوضة علي حلقـــة البنـــزين . عند تفاعل (XI) مع كاشف باحث عن الألكترونـــات (E) تتكـــون عـــدة أيونـــات كاربونيوم كنواتج وسيطة إعتماداً علي هجوم الكاشف علي المواقع أورثو أو بـــارا أو ميتا .

Y → Y, E, H (1) ↔ Y, E, H (2) ↔ Y, E, H (3)

فإن كانت المجموعة (Y) واهبة للألكترونات ($- NH_2$) فإن الشحنة الموجبة في (3 أ) و (1 جـ) تصبح أكثر انتشاراً بسبب دخول Y في روزونانس مع الحلقة وحملها شحنة موجبة في حالة ناتج الأورثو والبارا الوسطين . ولذلك يكون ناتج الأورثو والبارا الوسطين أكثر استقراراً من ناتج الميتا الوسطي والمجموعة Y توجه نحو الأورثو والبارا .



أما إذا كانت المجموعة (Y) ساحبة للإلكترونات (مثل $CN -$) ففي هذه الحالة يكون ناتج الميتا الوسطي (ب) أكثر استقراراً من ناتجي الأورثو والبارا الوسطيين لأن التركيبين (1 جـ) و (3 أ) لم تعد مهمة بسبب وجود شحنتين موجبتين على ذرتين متجاورتين فيهما (كما هو الحال في 3 أ و 1 جـ) وبالتالي فإن أيون الكربونيوم الوسطي يكون أكثر استقراراً . لنأخذ المثال التالي : هلجنة النيتروبنزين بالبروم . كما ذكرنا سابقاً توجد ثلاثة نواتج وسطية نتيجة مهاجمة الكاشف الباحث عن الألكترونات (Br^+) .

هجوم بارا

غير ثابت الي حد كبير

ففي ناتجي الأورثو والبارا الوسطيين لا تكون مهمة التراكيب الرزوناتية التي تحمل فيها ذرة نتروجين مجموعة النتروجين وذرة الكربون التي تحمل مجموعة النتروشحنة موجبة . لذا فإن مثل هذه التراكيب لا تهب الي أيون الكربونيوم بسبب طاقتها العالية . أما في حالة ناتج الميتا الوسطي فلا يمكن كتابة تراكيب رزوناتية مثل هذه . لذا فإن ناتج الميتا الوسطي أكثر استقراراً من ناتج الأورثو والبارا الوسطيين في هذه الحالة . وعلي هذا الأساس فإن مجموعة النترو توجه نحو الميتا .

بعض التطبيقات لتفاعلات التعويض الباحثة عن الألكترونات :

توضح الأمثلة كيفية اختيار الخطوات الصحيحة في الوصول الـــي المركـــب المراد تحضيره .

لنأخذ مثلاً اننا نود الحصول علي المركب أورثو – برومو نتروبنزين .

بما أن ذرة البروم موجهة نحو الأورثو – والبارا فإننا نبدأ بتفاعل إدخـــال ذرة بـــروم للحلقة (البنزين) أولاً .

$$C_6H_6 \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} o\text{-}BrC_6H_4NO_2 + p\text{-}BrC_6H_4NO_2$$

ويمكن فصل المشتقين الناتجين عن بعضهما بواسطة التقطير التجزيئي . فلو أجرينـــا تفاعل النترتة أولاً لحصلنا علي الناتج النهائي ميتابرو ونيروبنزين .

مثال آخر :

في تحضير أحماض ميتا وبارا وأورثو – نتروبنزوين فإننا نبـــدأ مـــن الطولـــوين لتحضير حامضي بارا وأورثوبنزوين . وذلك بنيترة الطولوين أولاً ومن ثـــم أكســـدة مجموعة المثيل .

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} p\text{-}HOOCC_6H_4NO_2$$

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} o\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} o\text{-}HOOCC_6H_4NO$$

أما حامض الميتا بيتروبنزويك فإنه يحضر حسب الخطوات التالية (لاحظ أولوية تفاعل الأكسدة هنا) .

مثال :

يتطلب تحضير بارا بروموانلين ادخال مجموعة أمين وذرة بروم علي حلقة البنزين . ويمكن في هذه الحالة هلجنة البنزين بالبروم أولاً ومن ثم نيترة الناتج وأخيراً اختزال مجموعة النيترو الي الأمين بواسطة برادة الحديد وحامض (المسلك أ) .

أما اذا أجرينا التفاعل بعكس الخطوات السابقة فإن الناتج النهائية يكون ميتا - بروموانيلين (المسلك ب) .

ويمكن ان تختزل مجموعة النترو الي الأمين قبل القيام بتفاعل الهلجنة . الا أن الأنلين الناتج يكون فعالاً جداً تجاه تفاعلات التعويض الباحثة عن الالكترونات .

وبذلك تدخل أكثر من ذرة بروم واحدة في تركيب الناتج النهائي (2 ، 4 ، 5 – ثلاثي برومو أنلين) :

$$C_6H_5NO_2 + Br \xrightarrow[H^+]{Fe} C_6H_5NH_2 \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} C_6H_2Br_3NH_2$$

الأسئلـــــة

1- أكتب الصيغة التركيبية للمركبات التالية :

أ- 2 ، 4 ، 6 ثلاثي فلورو بنزين .

ب- بارا – نترو أثيل بنزين .

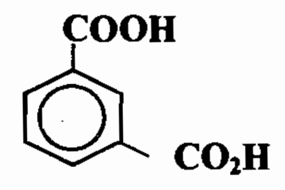
ج- بارا – كلورونتروبنزين .

د- ثنائي فنيل ميثال .

2-بين أي من المجاميع التالية ساحبة وأي منها واهبة للألكترونات .

$$-\overset{\overset{NH}{\|}}{C}CH_3\ ,\ -\overset{\overset{S}{\|}}{C}CH_3\ ,\ -N(CH_3)_2\ ,\ -C(CH_3)_3\ -\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2\ ,\ -\ OCH_3$$

3-شبهان تركيبيان (أيزومران) لهما الصيغة C_8H_{10} الشبه (أ) يتأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم الي حامض البنزويك أما الشبيه الثاني (ب) فإنه يتأكسد الي حامض ميتافثاليك .



شخص الشبهين الجزيئين (أ) و (ب)

4-وضح كيف يمكنك التمييز بين ازواج المركبات التالية :

(قد تحتاج الي أكثر من تفاعل كيمياوي لكي تحقق النتيجة) :

أ- (بنزين) و $CH_2 = CH - C \equiv C - CH = CH_2$

ب- $CH_2 = CH - C \equiv C - CH = CH_2$, $CH - CH = CH - C \equiv CH$

ج -

$CH_2CH_2CH_2CH_3$ (benzene) و CH_2CH_3 / CH_3 (benzene)

5- أكمل المعادلات التالية :

أ - $C_6H_5CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{\text{ضوء}}$

ب- بروميل بنزين + $Br_2 \xrightarrow{FeBr2}$

ج - $C_6H_5CH_2C(CH_3)_2-Br + KOH \xrightarrow[\text{الأيثيل}]{\text{كحول}}$

6- اكتب بمعادلات كيف تحضر المركبات التالية : مبتدئاً بالبنزين أو التلوين وأية مركبات أليفاتية ولا عضوية أخري .

أ - برومو بنزين — د- حامض بارا - مثيل السلفونيك

ب- حامض البنزويك — هـ- نتروبنزين

جـ- اثيل بنزين — و- مثيل فنيل كيتون .

7- اشرح لماذا تكون جميع أطوال الأواصر (C – C) في البنزين وسطياً بين طول الأصرة المنفردة وطول الأصرة المزدوجة ؟

8- اكتب معادلات هلجنة كل من : سايكوهكسان ، سايكلوهكسين والبنـــزين مـــع البروم . ووضح كيف تكون هذه المركبات مختلفة .

9- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية : مبتدءاً بالبنزين وأية مواد لا أروماتية ومواد لا عضوية أخري :

أ - بارا - كلورونتروبنزين   جـ - $Cl-C_6H_4-C(=O)CH_3$ (بارا)

ب - ميتا - كلورونتروبنزين   د - $Cl-C_6H_4-C(=O)CH_3$ (ميتا)

10- المركب (P) صيغته الجزيئية $C_{10}H_{12}$. يمكنا إجراء التفاعلات التاليـــة معه :-

أ- $P + Br_2 / CCl_4 \longrightarrow ClC_{10}H_{12}Br_2$

ب - $P + KMnO_4 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ OH^-}$ $C_6H_4(CO_2H)_2$ (ميتا)

ج- $P + H_2 \xrightarrow{Ni} C_{10}H_{14} \xrightarrow[\text{ضوء}]{Br_2} C_{10}H_{13}Br$

د- $\downarrow$ $C_{10}H_{12}$

إن المركب الناتج في (د) هو شبه جزيئي (أيزومر) للمركب (p) اكتب الصـــيغ التركيبية للمركبين .

11- اكتب تراكيب (الروزنانس) لأيونات الأرينيوم الناتجة من تفاعل أثيل بنزين مع كاشف باحث عن الإلكترونات .

12- أي من الحلقتين في المركبين التاليين تتوقع أن تدخل في تفاعـل التعـويض الباحث عن الإلكترونات أسرع ؟ وضح ذلك مستخدماً التراكيب الرزونانية :

أ - بنزانلايد (**Benzanilide**)

O:

||

C – NH –

ب- بنزوات الفنيل (**phenylbenzoate**)

O:

||

C – C –

الباب السادس

الهاليدات الأليفاتية والأروماتية



الباب السادس

" الهاليدات الأليفاتية والأروماتية "

ان المركبات العضوية التي تحتوي علي ذرة هالوجين أو أكثر تسمي بالهاليدات وتصنف هذه المركبات حسب إرتباط ذرة الهالوجين بمجموعة الكيل أو اريل . فمثلاً اذا كان ارتباط الهالوجين بذرة كربون ثلاثية يسمي الهاليد ثالثياً . وهكذا بالنسبة للهاليد الثانوي والأولي . أما اذا كان ارتباطهما مباشرة بالحلقة الأروماتية فتسمي بهاليدات أروماتية . وسوف نركز في دراستنا علي هاليدات الألكيل أحادية الهالوجين التي لها الصيغة العامة ($CnH_{2n+1}X$) حيث X تمثل ذرة الهالوجين .

$CH_3C(CH_3)_2-I$	$CH_3CH_2CH(CH_3)Br$	CH_3CH_2Cl
(هاليد ثلاثي)	(هاليد ثانوي)	(هاليد أولي)
(2 أيودو – 2 مثيل بروبان)	(2 برومويبوتان)	(كلوريد الأثيل)

$CH_3CH(Br)CH(Br)CH_3$	$C_6H_5CH_2Cl$	C_6H_5F
(ثنائية الهاليد)	(هاليد أليفاتي)	(هاليد أروماتي)
(2 ، 3 ثنائي برومويبوتان)	(كلوريد البنزيل)	(فلوروبنزيل)

تركيب جزيئة هاليد الألكين :

يمكن تمثيل جزيئة هاليد الألكيل بالصيغة العامة :

$$R - \underset{|}{\overset{|}{C}} \div X$$

R = جذر الألكيل

ولأجل ان تفهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المجموعة من المركبات علينـــا ان نقارن أولاً خواص رابطة الكربون – الهالوجين $(- \underset{|}{\overset{|}{C}} - X)$ مع خـــواص رابطـــة الكربون – الهيدروجين $(- \underset{|}{\overset{|}{C}} - H)$ في الألكانات .

1- $$R - \underset{|}{\overset{|}{C}} - H$$

2- $$R - \underset{|}{\overset{|}{C}} - X$$

ان الصيغة العامة الأولي تمثل الألكانات وأما الثانية فهي تمثل هاليدات الألكيل . ويمكن اذاً الحصول علي مركب الهاليد بتعويض ذرة الهيدروجين في الألكـــان بـــذرة هالوجين . وهاليدات الألكيل فتعتبر مركبات فعالة بفضل رابطة الكربون – الهالوجين فيها . ان اختلاف السالبية الكهربائية بين الهالوجين والكربون يؤدي الي أن يكون زوج الكترونات الرابطة أقرب الي الهالوجين من الكربون ، مما يجعل رابطة الكربـــون – هالوجين $(C - X)$ قطبية والمركب ثنائي القطب .

وبسبب قطبية الهاليدات تكون درجات غليانها أعلـــي مـــن درجـــات غليـــان الألكانات المشابهة لها في الوزن الجزيئي وتذوب في المذيبات القطبية ولكنها لا تذوب في الماء لعدم مقدرتها علي تكوين روابط هيدروجينية مع الماء .

التسميـــة :-

لهاليدات الألكيل البسيطة أسماء شائعة مثل كلوريد المثيل ويوديد البيوتيل .... الخ . وهي تشتق من اسم مجموعة الألكيل ولفظه هاليد . أما المركبات التي لها بنـــاء جزيئي معقد فيتبع نظام (IUPAC) في تسميتها . وتطبق القواعد التـــي ســـبق ان تعرفنا عليها فيما عدا اننا نختار أطول سلسلة من ذرات الكربـــون مـــن ضـــمنها ذرة الكربون الحاملة للهالوجين وترقم من الطرف الذي لذرة الكربون الحاملة لهالوجين أقل رقم ويعطي ذرة الهالوجين المقطع أو اللفظة هالو (مثل : كلورو , برومو .....)

```
             4   5   6
             CH2CH2CH3
    1   2  3 |
    CH3CH  C CH2CH3
           |
           Br
```

3- برومو 2 - مثيل - 3 - أثيل هكسان

ويحتوي هذا المركب علي ذرة كربون غير متناظرة وفي مثل هذه الحالـــة يجـــب ان يضاف اسم الند البصري (R) أو (S) لإكمال تسمية المركب .

تحضير الهاليدات :-

لقد سبق أن أطلعنا علي بعض طرق تحضير الهاليدات عند دراستنا لتفـــاعلات الألكانات والهيدروكربونات غير المشبعة وهذه التفاعلات :

أ- هلجنة الألكانات : -

$$CH_4 \xrightarrow[400^{\circ}C]{Cl_2} CH_3Cl$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-H \xrightarrow[120^{\circ}C\ /\ \text{ضوء}]{Br_2} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-Br$$

(يمكن أن يشار للضوء بالرمز $h\nu$ وللحرارة Δ)

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[120^{\circ}C\ /\ \text{ضوء}]{Br} C_6H_5CH_2Br$$

ب- إضافة هاليدات الهيدروجين الي الألكينات و الألكاينات :-

$$CH_3CH=CHCH_3 + H-Cl \longrightarrow CH_3CH_2\underset{Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

$$HC \equiv CH \xrightarrow[HgCl_2]{HCl} CH_2 = CHCl$$

جـ- إضافة جزيئة هالوجين الي الألكينات و الألكاينات :-

$$>C=C< + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} -\underset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$$

د- تفاعلات الهلجنة الباحثة عن الإلكترونات : -

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + Cl_2 / AlCl_3 \longrightarrow p\text{-}ClC_6H_4CH_3 + o\text{-}ClC_6H_4CH_3$$

هـ - الهاليدات من الكحولات :

تتفاعل الكحولات مع كل من HX , PX_3 , $SOCl_2$ وتنتج هاليدات بمنتوج جيد وتعتبر هذه الطرق مهمة في تحضير الهاليدات .

$$R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \xrightarrow[\text{أو } PX_3]{HX} R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$$

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[NaBr / H_2SO_4]{\text{مركز } HBr} CH_3CH_2CH_2Br$$

$$C_6H_5\underset{OH}{CH}CH_3 \xrightarrow{PBr_3} C_6H_5\underset{Br}{CH}CH_3$$

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{P + I_2} CH_3CH_2I$$

ز – تفاعل تبادل هاليد :-

$$RX + I^{-} \longrightarrow RI + X^{-}$$

يمكن بهذه الطريقة الحصول علي يوديدات الألكيل وذلك بمعاملة البروميدات أو الكلوريدات مع يوديد الصوديوم في الأسيتون فيترسب ملح بروميد الصوديوم مثلاً ويمكن فصله بالترشيح .

تفاعلات الهاليدات :-

إن استبدال الهالوجين بمجموعة أخري في هاليدات الألكيل يعتبر واحداً من أهم التفاعلات في الكيمياء العضوية ومن هذه التفاعلات :

$$CH_3Cl + {}^{-}OH \xrightarrow{H_2O} CH_3OH + Cl^{-}$$

$$CH_3CH_2Br + K^{+} I^{-} \longrightarrow CH_3CH_2I + KBr$$

ان تفاعل بروميد الأثيل مع أيون اليوديد (I^{-}) بطيء نسبياً ولأجل إكمال ، التفاعل من الضروري تسخين المزيج لعدة ساعات . ويمكن قياس سرعة التفاعل بمثابة اختفاء المواد المتفاعلة أو تكون المواد الناتجة . وتتناسب سرعة التفاعل مع تركيز المادتين المتفاعلتين . وبإستمرار التفاعل فإن تركيز المواد المتفاعلة يقل وسرعة التفاعل تقل تبعاً لذلك .

ويلاحظ ان هذه التفاعلات تتم عن طريق مهاجمة أيون سالب (قاعدة) ومغادرة أيون الهاليد (قاعدة أيضاً) وتسمي مثل هذه التفاعلات " بالأيونية " تعاني فيها الرابطة التساهمية (C – X) إنكساراً غير متجانس .

تفاعلات الإستبدال (التعويض) الباحثة عن النواة :-

يمكن تمثيل تفاعلات الإزاحة الباحثة عن النواة بالمعادلة العامة التالية :-

$$Na: + R \div X: \longrightarrow R - Na + X:$$

كاشف باحث عن النواة   هاليد الألكيل   الناتج   أيون هاليد

$$HO + CH_3CH_2Cl \longrightarrow CH_3CH_2OH + Cl^-$$

$$CH_3O^- + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3 + Br^-$$

في مثل هذه التفاعلات يتفاعل الكاشف الباحث عن النواة مع جزيئة هاليد الألكيل حيث يحل محل ذرة الهالوجين فيه ويحدث تفاعل الإستبدال ، ومغادرة الهـالوجين كـأيون سالب . تسمي مثل هذه التفاعلات بتفاعل الإستبدال (التعويض) الباحثة عن النواة لأن هذه التفاعلات تثار بوجود كاشف باحث عن النواة .

الكواشف الباحثة عن النواة :-

إن كلمة نيوكليوفيل تعني باليونانية " باحثة عن النـواة " ويمكـن إعتبـار أي جزيئة أو أيون سالب يحتوي علي مزدوج الكتروني غير مشترك كاشف باحـث عـن النواة . فأيون الهيدروكسيل (HO^-) مثلاً كاشف باحث عن النواة حيث يتفاعل مـع هاليد الكيل منتجاً كحولاً :

$$\overset{H}{HO}: + R \div X \longrightarrow ROH + X^-:$$

كحول

وجزيئة الماء أيضاً كاشف باحث عن النواة لوجود زوجين من الألكترونات علـي ذرة الأكسجين :

$$HO: + (CH_3)_3\,C\,Cl \longrightarrow (CH_3)_3\,COH + :Cl^- + H^+$$

ويوضح الجدول التالي الكواشف الباحثة عن النواة التي تستعمل بشكل واسع في تحضير مركبات عضوية مختلفة نتيجة تفاعلها مع هاليدات الألكيل .

النواشف الباحثة عن النواة والمواد الناتجة من تفاعل هاليدات الألكيل معها :

الكاشف الباحث عن النواة + هاليد الكيل	الناتـــــــــــج
$R:X + :Z$	$\rightarrow R:Z + :X^-$
$R:X + :OH^-$	$\rightarrow R:OH + :X^-$
$+ H_2O$	$\rightarrow R:OH$
$+ :OR^-$	$\rightarrow R:OR'$
$+ ^-:C\equiv CR'$	$\rightarrow R:C\equiv CR'$
$+ ^{\delta}R'^- - ^{\delta}M^+$	$\rightarrow R:R'$
$+ :I^-$	$\rightarrow R:I$
$+ :CN^-$	$\rightarrow R:CN$
$+ R'COO:^-$	$\rightarrow R'COO:R$
$+ :NH_3$	$\rightarrow R:NH_2$
$+ :NH_2R'$	$\rightarrow R:NHR'$
$+ :NHR'R'$	$\rightarrow R:NR'R'$
$+ :P(C_6H_5)_3$	$\rightarrow [R:P(C_6H_5)_3]^+ X^-$
$+ :SH^-$	$\rightarrow R:SH$
$+ SR'^-$	$\rightarrow R:SR'$
$+ ArH + AlCl_3$	$\rightarrow ArR$
$+ [CH(COOC_2H_5)_2]^-$	$\rightarrow R:CH(COOC_2H_5)_2$
$+ [CH_3COCHCOOC_2H_5]^-$	$\rightarrow CH_3COCHCOOC_2H_5$

ميكانيكية تفاعلات الاستبدال الباحثة عن النواة :

يمكننا الحصول علي معلومات قيمة عن ميكانيكيات التفاعلات الكيميائية من خلال دراستنا لحركيات التفاعل : أي قياس سرعة التفاعل مع تغير تراكيز المواد المتفاعلة . ولندرس تفاعل الاستبدال (التعويض) :

$$Na:^{-} + RX \longrightarrow RNa + X^{-}:$$

ولنفرض اننا توصلنا من خلال دراستنا لهذا التفاعل ان سرعة التفاعل تتناسب مع تركيز الكاشف الباحث عن النواة وكذلك مع تركيز هاليدالألكيل . لذلك يكون من المعقول ان نفترض أنه لكي يحدث التفاعل يجب ان تصطدم جزيئات : Na^{-} مع جزيئات **R-X** . وان تتضمن الحالة الانتقالية اشتراك كلتا المادتين الكاشف الباحث عن النواة وهاليد الألكيل . وتسمي مثل هذه التفاعلات بـ (تفاعلات ثنائية الجزيئة) .

لنأخذ الآن مثالين تطبيقيين لتفاعل الإحلال الباحث عن النواة

1- تفاعل كلوريد المثيل 2- تفاعل كلوريد البيوتيل الثالثي . مع أيونات الهيدروكسيل ، سوف نلاحظ ان لهذين التفاعلين المتشابهين (في الناتج) لهما حركيات وميكانيكيات مختلفة . لقد وجد عند تفاعل كلوريد المثيل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي . ان سرعة التفاعل تعتمد علي تركيز كلتا المادتين المتفاعلتين

$$CH_3Cl + O^{-}H \longrightarrow CH_3OH + Cl^{-}$$

ويسمي هذا النوع من التفاعل بـ SN_2 . وهو مصطلح مختصر لـ استبدال (Substitution) نيوكلوفيلي (Nucleophilic) ثنائي الجزيئة (bimolecular)

أ- ميكانيكية تفاعل SN_2 :-

ان الميكانيكية المقترحة لتفاعل SN_2 تتضمن اقتراب الكاشف النيوكليوفيلي الي الكربون المرتبط بالهاليد من الجانب الخلفي : أي من الجانب المقابل لارتباط الهاليد

(المجموعة المغادرة) . فتداخل المدار المحتوي علي المزدوج الالكتروني للكاشف الباحث عن النواة مع المدار المضاد للارتباط الفارغ للكربون . ومع استمرار التفاعل يقوي الارتباط بين الكاشف الباحث عن النواة وذرة الكربون بينما تضعف في نفس الوقت الرابطة بين الكربون والهالوجين (المجموعة المغادرة) . مما يدفع الهاليد بعيداً عن الكربون .

ويمكن توضيح ذلك بشكل مبسط بالمعادلة التالية :-

الحالة الانتقالية
Transitionstate

ويتم التفاعل من خلال حالة انتقالية تتضمن الميكانيكية خطوة واحدة ولا تتكون مركبات وسطية .

وفي الحالة الانتقالية تكون المجموعتين – الكاشف المهاجم – والمجموعة المغادرة – الهاليد – مرتبطتين بشكل جزئي بالكربون المركزي وبما أن احالة الانتقالية هذه تتضمن كل من الكاشف الباحث عن النواة والهاليد فإن الميكانيكية المقترحة هذه تطابق حركيات التفاعل من الدرجة الثانية والتي تم ملاحظتها عملياً .

ب- ميكانيكية تفاعل SN_1 :-

عند تفاعل كلوريد البيوتيل الثالثي مع هيدروكسيد الصوديوم فـإن حركيـات التفاعل تختلف تماماً عن حركيات تفاعل كلوريد المثيل . ان سـرعة تكـوين كحـول البيوتيل الثالثي لا تعتمد علي تركيز أيون الهيدروكسيد حيث يتفاعل الكلوريد الثالثي مع الماء بنفس السرعة التي يتفاعل أيون الهيدروكسيد في خطـوة التفاعـل الثانيـة . ان التفاعلات التي تعتمد حالتها الانتقالية علي جزيئة الهاليد فقط تسمي " بتفاعلات أحادية الجزيئة " ويمكن كتابة العلاقة التالية لها :

ان سرعة التفاعل تتناسب مع [RX] .

$$(CH_3)_3CCl + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + Cl^-$$

ويسمي هذا النوع من التفاعلات بـ SN_1 أي استبدال (Substitutiom) باحث عن النواة (Nucleophilic) أحادي الجزيئـة (mono molocular) والظـاهر ان ميكانيكية التفاعل تتضمن ثلاث خطوات :-

ان الخطوة الأولي هي الخطوة المحددة للسرعة . ففي هذه الخطوة تتأين جزيئة كلوريد البيوتيل الثالثي وأيون الكلوريد :

$$CH_3\,\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}\,Cl \xrightarrow{\text{بطيئة}} CH_3\,\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{\oplus}}} + Cl^- \qquad -1$$

والخطوتان التاليتان تتم بسرعة :

$$CH_3\,\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{\oplus}}} + :OH_2 \longrightarrow CH_3\,\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}\!-\!\overset{\oplus}{O}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \qquad -2$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\overset{\oplus}{O}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + H_2O \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH + H_3\overset{\oplus}{O} \quad -3$$

تأثيــر المذيــب :

يلعب المذيب دوراً مهماً في تفاعلات SN_1 ، فنلاحظ مثلاً أن الفعالية النســبية تختلف لمركبات نفس الطائفة من الجدول الدوري في مذيبات مثل الماء والكحــولات . فالجزيئة التي تحتوي ذرة باحثة عن النواة أكبر حجماً هي التي تكون أقوي قاعدية أو فعالية . ففي المركبات HF , HI , HBr , HCl تزداد القاعديــة حســب الترتيــب التالي :

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

ان جزيئة مذيب الماء أو الكحول وتسمي ب_ مذيباً بروتونيــاً (Solvent Protic) (المذيب الذي له القابلية علي اعطاء بروتون) تحتوي علي ذرة هيدروجين مرتبطــة بذرة ذات سالبية كهربائية عالية . (مثل الأكسجين) لذا فإن للمــذيبات البروتينيــة ، قابلية علي تكوين أواصر هيدروجينية مع الكاشف الباحث عن النواة .

H₂O ----- Na⁺ ----- OH₂ (Na⁺ surrounded by four water molecules: H–O–H ··· Na⁺)

X⁻ hydrogen bonded to four water molecules: O–H ··· X⁻ ··· H–O

يلاحظ ان جزيئات المذيب تكون روابط هيدروجينية مع أيونات الكاشف الباحث عـن النواة وتذيبها .

ان أيون الفلوريد الباحث عن النواة وبسبب صغر حجم ذرته وشحنته العاليـة يـذوب ويرتبط بقوة مع جزيئات المذيب أكثر من الأيونات الباحثة عن النواة ذات الذرة الكبيرة . ولكي يتفاعل الكاشف الباحث عن النواة يجب أن يتخلص من بعض جزيئات المذيب المرتبطة له حتي يتمكن من الاقتراب من ذرة الكربون الحاملة لمجموعـة المغـادرة للهاليد المتفاعل . وبما أن الروابط الهيدروجينية بين الأيون الكبيـر والمـذيب تكـون ضعيفة فإنه يمكنه التخلص من بعض جزيئات المذيب بسهولة أكبر وذلك يكون أعلـي في سعته للبحث عن النواة . أما المذيبات القطبية والتي لا تحتوي علـي هيـدروجين مرتبط الي الذرة ذات السالبية الكهربائية العالية مثل ثنائي مثيل فورماميد : أو ثنـائي مثيل أستاميد فإنها تكون مفيدة خاصة في تفاعلات SN_2 :-

$$\underset{\text{ثنائي مثيل فورماميد}}{H\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(CH_3)_2} \qquad \underset{\text{ثنائي مثيل سلفونيك}}{CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}CH_3} \qquad \underset{\text{ثنائي مثيل أسيتاميد}}{CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(CH_3)_2}$$

هنا أيضاً تذيب هذه المذيبات المركبات الأيونية ولكن هذه المرة تسـتقطب جزيئـات المذيب الشحنة الموجبة بواسطة طرفها السالب بإعطائها لمزدوجاتها الإلكترونية الـي المدارات الفارغة للأيون الموجب .

$$(CH_3)_2S{=}O{:}\cdots\cdots Na^{\oplus}\cdots\cdots{:}O{=}S(CH_3)_2 \quad \text{(with two further } O{=}S(CH_3)_2 \text{ coordinated above and below Na)}$$

وبما أن هذه المذيبات ليست لها القدرة علي تكوين روابط هيدروجينية مع الأيون السالب لذا فإنها لا تكون محاطة بجزيئات المذيب بل هي معزولة . وهذه الأيونات المعزولة تكون عالية الفاعلية كقاعدة أو الكاشف باحث عن النواة ففي هذه المذيبات تكون فعالية أيونات الهاليد حسب الترتيب التالي :

$$I^- < B^- \longrightarrow Cl^- < F^-$$

وهذا الترتيب هو تماماً عكس ترتيب فعالية هذه الأيونات في الكحول أو الماء . وسرعة تفاعلات SN_2 تزداد بشكل مذهل عند استعمالنا لهذه المذيبات القطبية غير البروتينية (Aprotic) أي لا تحتوي علي بروتون . وبسبب قابلية المذيبات القطبية البروتينية علي أذية الأيونات الموجبة والأيونات السالبة فإن استعمال هذه الذيبات يزيد من سرعة تأين هاليدات الألكيل في أي من تفاعلات SN_1 . وعملية الإذابة هذه تزيد من استقرار الحالة الانتقالية وبهذه الطريقة تقلل من طاقة التنشيط . وتشبه تماماً الحالة التي تتكون فيها الأيونات .

طبيعة المجموعة المغادرة :-

ان المجاميع المغادرة الجيدة هي تلك التي تصبح بعد انفكاكها أيونات أو جزيئات مستقرة . وبصورة عامة فإن المجاميع المغادرة الجيدة هي أضعف الأيونات أو الجزيئات قاعدية . ويعتبر أن اليوديد من بين الهاليدات مجموعة مغادرة جيدة وأيون الفلوريد مجموعة مغادرة رديئة .

$$F < Cl < Br < I$$

المجموعة الجيدة المغادرة

وتوجد مجاميع مغادرة جيدة أخري مثل أيون سلفونات الألكان (أو أيون أللكان سلفونات) - $R-SO_2-O^-$

تفاعلات الحذف لهاليدات الألكيل :

يحذف في تفاعلات الحذف جزء من الجزئية (AB) مــن ذرتـــي كربـــون متجاورتين ويؤدي ذلك الي إدخال رابطة مزدوجة في الجزيئة العضوية .

$$
\begin{array}{cc} A & B \\ | & | \\ -C & \!\!-\!\!-\!\!-\; C- \\ | & | \end{array} \longrightarrow \; >C = C< \quad + AB
$$

وقد سبق أن درسنا حذف جزيئة هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل عند دراســتنا لطرق تحضير الألكينات . فتسخين هاليد الألكيل مع قاعدة قوية يؤدي الي حذف جزيئة هاليد الهيدروجين منها .

$$
\underset{\;\;|\quad\;\; |}{\underset{Br\;\; H}{CH_3CHCH_2}} \xrightarrow[55C^\circ \text{ كحول}]{CH_3CH_2ONa^+} CH_3CH = CH_2 + NaBr + CH_3CH_2OH
$$

$$
\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3C - Br \\ | \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{CH_3CH_2ONa^+} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3\,C = CH_2 \end{array} + NaBr + C_2H_5OH
$$

ويستعمل عدد من القواعد القوية للتفاعلات الحذف هذه . وغالباً ما يستعمل هيدروكسيد البوتاسيوم المذاب في الكحول الاثيلي ولكن لاستعمال أملاح الصوديوم للكحولات فــي هذه التفاعلات بعض الفوائد . ويمكن الحصول علـــي ملـــح الصـــوديوم لأي كحـــول (اليكوكسيد الصوديوم) وذلك بمعاملة فلز الصوديوم مع الكحول

$$ROH + Na \longrightarrow RO^{-}Na^{+} + H_2 \uparrow$$

$$CH_3CH_2OH + Na \longrightarrow CH_3CH_2ONa + H_2 \uparrow$$

وتعتمد سرعة تفاعل بروميد الأيزويروبيل مع أيثوكسيد الصوديوم في الكحول الأيثيلي علي تركيز كل من البروميد وأيون الأيثوكسيد . وللوصول الي الحالة الانتقالية يتطلب مشاركة كل من هاليد (المادة المتفاعلة) وأيون الألكوكسيد (القاعدة) . وميكانيكية تفاعل الحذف التي تتضمن جزئيتين تسمي (حذف ثنائية الجزئية) ويرمز لهـا بـ (E_2) .

$C_2H_5O:$

$$H-\overset{H}{\underset{H}{C^{\beta}}}-\overset{H}{\underset{Br}{C^{\alpha}}}-CH_3 \longrightarrow \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + C_2H_5OH + :Br^{-}$$

تفاعل الهاليدات مع الفلزات :-

عند معاملة الهاليدات مع الفلزات في مذيب هيدروكربوني أو في الأثير يتكون مركب الفلز العضوي .

$$RX + M \longrightarrow RM$$

أ- كاشف كرينيارد : (Grignard) :-

عند رج محلول هاليد الألكيل (مثل كلوريد البيوتيل الثالثي) مع برادة المغنسيوم في الأثير الجاف يتكون محلول لكلوريد الهاليد المغنسيوم (كلوريد البيوتيل الثالثي المغنسيوم) .

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3\,C-Cl \\ | \\ CH_3 \end{array} + Mg \xrightarrow{\text{ايثر}} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3CMgCl \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

ان هذا النوع من التفاعل يسمي " تفاعل غير متجانس " (**Reaction heterogeneous**) أي ان التفاعل يحدث بين طورين مختلفين فإن هاليد الألكسيل الموجود في المحلول يجب أن يتفاعل مع فلز المغنسيوم عي سطح المغنسيوم الصلب . وتتضمن ميكانيكية التفاعل عدة خطوات :-

$$R-X+\begin{array}{c} | \\ Mg \\ | \end{array} \longrightarrow R^{\bullet}+X\begin{array}{c} | \\ Mg^{\bullet} \\ | \end{array}$$

$$R^{\bullet}+X\begin{array}{c} | \\ Mg^{\bullet} \\ | \end{array} \longrightarrow R-MgX$$

ان هاليد الألكيل يتفاعل أولاً علي سطح فلز المغنسيوم لينتج شق الألكيل و **MgX** الذي يحتمل أنه لا يزال مرتبطاً مع سطح الفلز . بعد ذلك يتفاعل جذر الألكيل مع جذر **MgX** مكوناً كاشف جرينيارد (**MgX**) . وقد تحدث بعض التفاعلات الجانبية نتيجة لوجود جذر الألكيل مثل تفاعلات البلمرة والحذف الا انها لا تؤثر علي متتوج الكاشف :

$$CH_3CH_2CH_2 + CH_3CH_2CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2CH_2 + CH_3CH_2CH_2 \longrightarrow CH_3CH=CH_2 + CH_3CH_2CH_3$$

ويمكن استعمال كلوريدات ، بروميدات ويوديدات الألكيل ، الا ان الهاليد المفضل هـــو ابروميد . ان اختيار المذيب لهذه التفاعلات ضرورة لأجل إذابة المغنســـيوم . ولفلـــز المغنسيوم الكترونات في غلاف التكافؤ فعند ما يهب الكتروناته يتحول الي أيون ثنائي موجب Mg^{+2} ولكن عند تفاعله مع هاليد الألكيل فإن للروابط التي تربط المغنســـيوم صفة رابطة تساهمية . وصيغة لويس لهاليد الألكيل المغنسيوم (كاشف كرينيـــارد) لا يزال الغلاف الخارجي للمغنسيوم غير مشبع ولذلك يمكنه أن يتعاضد مع قواعد لويس مثل الأيثر .

$$R : Mg : X + \acute{R}O\acute{R} \longrightarrow \underset{\acute{R}\diagup O \diagdown \acute{R}}{\overset{\acute{R}\diagdown O \diagup \acute{R}}{R : Mg : X}} \equiv \underset{\underset{\acute{R}\diagup \diagdown \acute{R}}{O}}{\overset{\overset{\acute{R}\diagdown \diagup \acute{R}}{O}}{R - \overset{\downarrow}{\underset{\uparrow}{Mg}} - X}}$$

ومن الضروري أن تحتفظ بهذا الكاشف تحت ظروف جافة خلال إجراء التفاعـــل لأن كاشف الكرينيارد يتفاعل مع الماء مكوناً الكان :

$$RMgX + H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)X$$

ومن حسن الصدف أن يكون للاثير الأيثيلي درجة غليان منخفضة لذا فإن تبخره يكون طبقة من بخاره يصبح عازلاً بين الكاشف والرطوبة الموجودة في الجو .

ب – الكيل الليثيوم (Alkyl lithium) :–

تحضر مشتقات الألكيل الليثيوم بنفس الطريقة التي يتم فيها تحضـــير كاشـــف جرينيارد .

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + Li \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2Li + LiBr$$

ويتفاعل الكيل الليثيوم مع أملاح النحاس (CuI) مكوناً الكيل النحاس المقابل

$$CH_3Li + CuI \longrightarrow CH_3Cu + LiI$$

وعند وجود كميات زائدة منه يتكون نحاسات الليثيوم الكيل

$$CH_3Cu + CH_3Li \longrightarrow (CH_3)_2CuLi$$

ويتحلل بالماء الي مركب الكان

$$CH_3Li + H_2O \longrightarrow CH_4 + LiOH$$

الأسئلــــة

1- اكتب المعادلات الكيميائية لتحضير المركبات التالية مبتدءاً بكحول أو أية مـــادة عضوية ولا عضوية أخري .

أ- 1- فلوروبروبان

ب- 2- كلورو بروبان

جـ - 2- برومو - 2- مثيل بيوتان

د - بروميد البنزين .

2- اكتب ناتج كل من التفاعلات التالية مع تعيين الناتج الرئيسي لكل تفاعل .

أ- 2- برومو - 2 مثيل بروبان مع هيدروكسيد الصوديوم الكحولي .

ب- 1- بروموبيوتان مع الصودا أميد في سائل الأمونيا .

جـ- كلوريد البنزيل مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي .

(**KOH** مذاب في الكحول الأثيلي) .

3- مبتدءاً بألكان أو ألكين أو ألكاين مناسب . حضر هاليدات الألكيل التالية .

أ - 1- بروموبنتان

ب - 2- بروموبنتان

جـ- 3- برومومثيل سايكلوهكسان

د - 2- برومو - 2 - مثيل

هـ - يوديد السايكلوهكسان .

و- $CH_3(CH_2)_6-C_6H_4-Br$

4- عند معاملة 3- مثيل - 2 بيوتانول مع **HBr** ، تكون المركب 2- برومو - 2 - مثيل بيوتان فقط . اقترح ميكانيكية لهذا التفاعل .

$$\underset{\displaystyle\underset{OH}{|}}{\overset{\displaystyle\overset{CH_3}{|}}{CHCHCHCH_3}} \xrightarrow{HBr} \underset{\displaystyle\underset{Br}{|}}{\overset{\displaystyle\overset{CH_3}{|}}{CH_3CCH_2CH_3}}$$

5-مبتدءاً من كحول مناسب . أكتب طريقة لتحضير كل من المركبات التالية .

أ - بروميد البنزيل .

ب - كلوريد السايكلوهكسيل .

جـ- بروميد البيوتيل

6-لنفترض ان لدينا كلوريد البيوتيل الثلاثي وقطعة من فلز المغنسيوم في مذيب الأيثر الجاف . ولدينا أيضاً ماء ثقيل (D_2O) . بين بمعادلات كيف يمكنك الحصول علي .

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle D}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

7-لديك بنزين ومواد عضوية ولا عضوية أخري . كيف يمكنك الحصول علي 2- فنيل ايثانول ($C_6H_5CH_2CH_2OH$) .

8-كيف يمكنك استعمال كاشف جرينيارد في تحضير المركبات التالية ؟

أ- كحول بيوتيل الثلاثي .

ب-

$$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

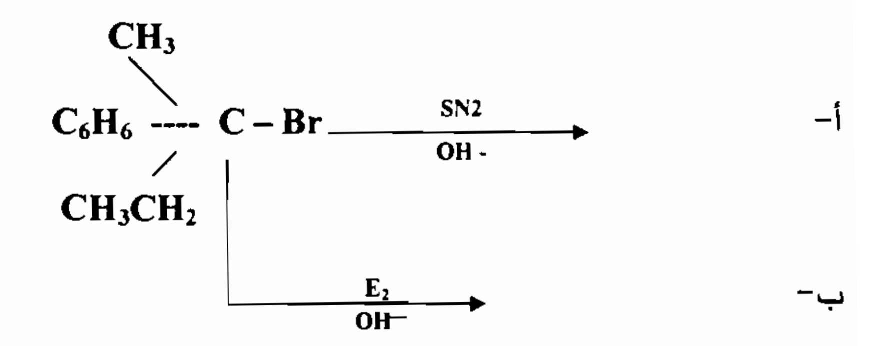
ج -

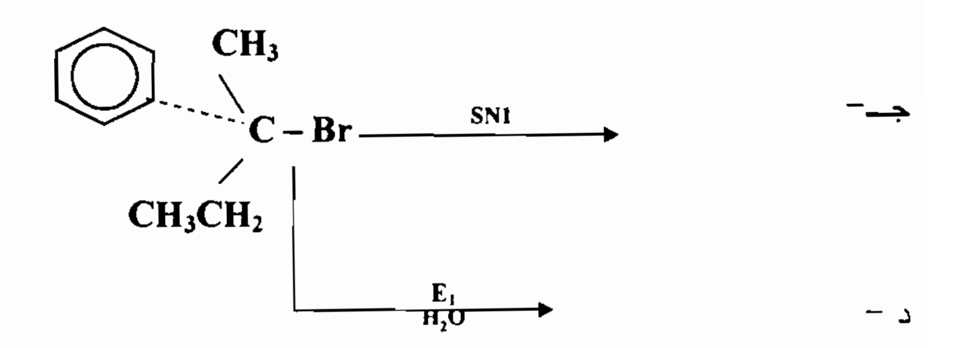
$$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}CH_2CH_3$$

د-

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

9- أكتب التوزيع الفراغي لناتج كل من التفاعلات التالية :-





10- اكتب الصيغة البنائية لناتج تفاعل SN_2 لــ (R) – 2 – بروموبيوتان مع ايثوكسيد الصوديوم (CH_3CH_2ONa) .

11- أكمل معادلات تفاعل الاحلال الباحث عن النواة التالية :-

أ- $CH_3CH_2CH_2Br + NaCN \longrightarrow$

ب- $C_6H_5CH_2Br + NaOH \longrightarrow$

جـ-

$$C_6H_5CH_2CH_2Br + NaCN \longrightarrow$$

د-

$$C_6H_5CH_2Br\ C(CH_3)_2 - I + NaOH \longrightarrow$$

12- بين بتفاعل كيميائي بسيط يمكنك التميز بـين كـل مـركبين . فـي ازواج المركبات التالية .

أ- كلوروبنزين وتلوين .

ب- كلورو بنزين وكلوريد البنزيل

جـ- برومو بنزين و $C_6H_5 - CH(Br) - C_6H_5$

13- املأ الفراغات في سلسلة التفاعلات التالية :

أ-

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} \boxed{\quad} \xrightarrow[\text{ايثر}]{Mg} \boxed{\quad} \xrightarrow[2-\ H_2O]{1-\ \text{cyclohexanone} (=O)} \boxed{\quad}$$

ب-

$$C_6H_6 \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} \boxed{} \xrightarrow[\text{إيثر}]{Mg} \boxed{}$$

(cyclopentanone) = O

$\downarrow H_2O$

$\boxed{}$

جـ -

$$HC \equiv CH \xrightarrow[\text{أمونيا}]{Na\,NH_2} \boxed{} \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ \text{(cyclopentanone)} = O} \boxed{}$$

الباب السابع
الكحولات والأيثرات



الباب السابع

" الكحولات والأيثرات "

الكحولات مركبات يمكن وصفها بأنها مركبات ناتجة عن إحلال مجموعة ألكيل محل ذرة هيدروجين في جزيئة الماء . وهي مركبات عضوية تحتوي علي مجموعة الهيدروكسيل (HO) . أما عند استبدال ذرتي هيدروجين الماء بمجموعتي ألكيل فنحصل علي مركبات تسمي بالاثيرات :

جزيئة ماء	H–O–H
الأيثرات	R–O–H
الكحولات	R–O–R

أنــواع الكحــولات :-

وتصنف الكحولات الي كحولات أولية 1^o وثانوية 2^o وثالثية 3^o اعتماداً علي نوع ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل .

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - CH_2CH_3 \qquad CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCH_3 \qquad CH_3CH_2CH_2OH$$

3- مثيل - 2 - بيوتانول	2- بروبانول	بروبانول
كحول ثلاثي (3^o)	كحول ثانوي (2^o)	كحول أولي (1^o)

أنـــواع الإيثـــرات :-

أما الايثرات فتصنف الي نوعين : بـ المتناظرة وغير المتناظرة . ففـــي الايثـــرات المتناظرة تكون كلتا مجموعتي الألكيل متماثلتين ، أما في الايثرات غيـــر المتـــاظرة فتكون مجموعتا الألكيل (أو الأريل) غير متشابهتين

$CH_3O - CH_2CH_3$	$CH_3 - O - CH_3$
مثيل اثيل ايثر	ثنائي مثيل ايثر
ايثر غير متناظرة	ايثر متناظرة

تسمية الكحولات والايثرات :-

للكحولات البسيطة أسماء شائعة مثل كحول المثيل (1) وكحـــول البيوتيـــل الثالثي (2) وكحول الأيزويروبيل (3)

$$CH_3OH \qquad CH_3 - \underset{OH}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH_3 \qquad CH_3 - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

كحول المثيل	كحول البيوتيل	كحول الأيزوبروبيل
(1)	(2)	(3)

أما الكحولات الأكثر تعقيداً فتسمي حسب قواعد نظام (IUPAC) فـــي تســـمية الكحولات :

تسمي الكحولات وذلك باختيار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربـــون مـــن ضمنها ذرة الكربون المحتوية علي مجموعة الهيدروكسيل الفعالة وتعطي اسم الألكـــان المقابل وتنتهي التسمية بـــ (ول) (اذا كتب الاسم بالإنجليزية تســـتبدل e بـــــ ol) ويصبح الاسم الكانول . وترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرة الكربون الحاملـــة لمجموعة الهيدروكسيل أقل رقم . وتطبق بقية قواعد تسمية نظام (IUPAC) بـــنفس الطريقة المعروفة .

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3CHCHCHCH_3 \\ | \quad\quad | \\ CH_3 \quad OH \end{array}$$

3 , 4 ثنائي مثيل – 2 – بنتانول

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH_3CH_2CHCHCHOH \\ | \quad\quad | \\ CH_3CH_2 \quad CH_3 \end{array}$$

4 اثيل – 3 فنيل – 2 هكسانول

وتسمي الأيثرات باسم كل من مجموعتي الألكيل المرتبطتين بذرة الأكسجين المركزية وننهي التسمية بكلمة أيثر .

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - O - C - CHCH_3 \end{array}$$

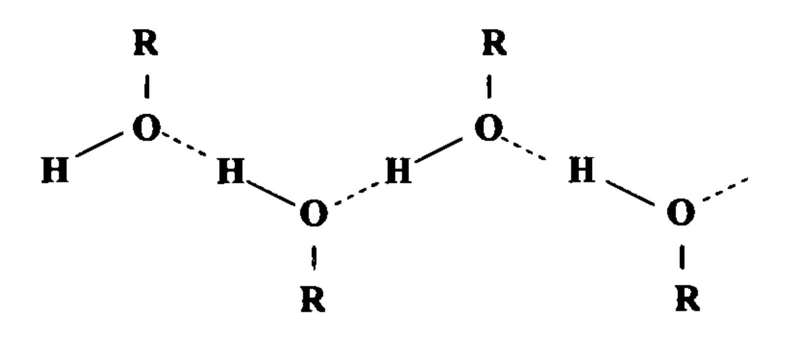
مثيل ايزوبروبيل ايثر

الخـــواص الفيزيائيـــة :-

عند مقارنة الكحولات مع الهيدروكربونات التي لها أوزان جزيئية متقاربة نجد أن للكحولات درجات غليان أعلي بكثير . وان لمجموعة الهيدروكسـيل نفـس حـم مجموعة المثيل في الفراغ ووزنهما متقاربان (الهيدروكسيل 17 والمثيل 15) لكـن للكحولات درجات غليان أعلي _ الكحول المثيلي وزنه 32 متقارب الي الوزن الجزيئي للايثان 30 ولكن درجة غليان الأول أعلي بـ 150 درجة م : درجة غليان الكحـول 65 ° م ودرجة غليان الأيثان 88 ° م) .

وان هذا التناقض الظاهر في درجات الغليان بين الكحولات والألكانات يمكن ان يفسر علي أساس وجود أو غياب الروابط الهيدروجينية .

نجد في الكحولات ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة أكسجين وبسبب السالبية الكهربائية العالية للأوكسجين يصبح بمقدور جزيئات الكحول تكوين روابط هيدروجينية قوية مع بعضها البعض مما يجعل جزيئات الكحول متكتلة عن طريق هذه الروابط . ونتيجة لذلك تصبح للكحولات درجات غليان أعلي .



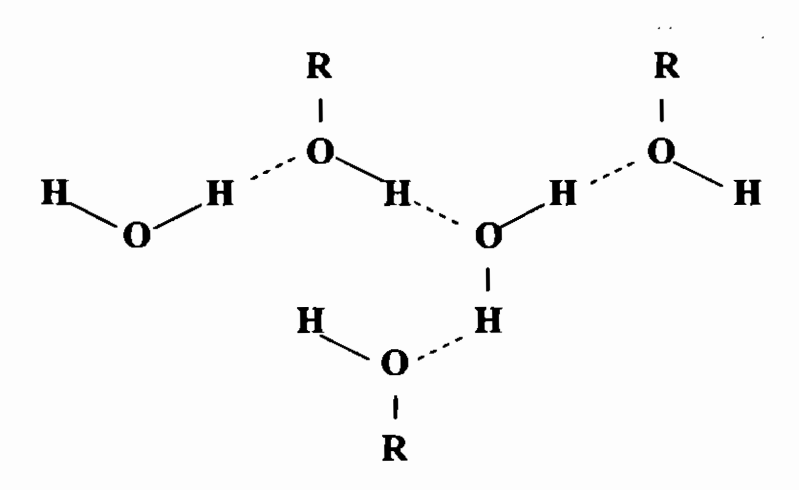
وعلي العكس من ذلك فإن جزيئات الأيثر لا تحتوي علي ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات سالبية كهربائية عالية – مثل الأكسجين لذلك الأيثرات تشبه الهيدروكربونات في هذا الصدد .

وبما أن كلاً من الكحولات والماء يحتوي علي مجموعة (HO) فإننا نتوقع أن يكون لهما خواص متقاربة عديدة . ان مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات يمكنها أن تشارك في تكوين الروابط الهيدروجينية مع جزيئات الماء . لذا فإن الكحولات منخفضة الوزن الجزيئي تذوب في الماء بصورة تامة . الا أنه كلما ازداد طول سلسلة الهيدروكربون في جزيئة الكحول فإن ذوبانيتها تقل لأن سلسلة الهيدروكربون الكبيرة تأخذ حيزاً كبيراً بين جزيئات الماء مما يقلل من الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات الكحول . ولا يعتمد اختلاف ذوبانية الكحولات بالماء علي تأثير طول

الخــواص الفيزيائيــة للكحــولات :-

المركـــــب	الأســـــم	درجة الغليـــان	الذوبانية في الماء/ جم/ مل
CH_3OH	ميثانول	65	α
CH_3CH_2OH	ايثانول	78.5	α
$CH_3CH_2CH_2OH$	بروبانول	97.4	α
$CH_3CHOHCH_3$	2- بروبانول	82.4	α
$CH_3CHOHCH_2CH_3$	2- بيوتانول	99.5	12.5
$(CH_3)_2\ CHCH_2OH$	2- مثيل بروبانول	107.9	11.1
$(CH_3)_3\ COH$	2- مثيل 2- بيروبانول	82.2	α
$(\ CH_3CH_2)_4\ OH$	بنتانول	138	2.2
$CH_3 - C(OH)(CH_3) - CH_2CH_3$	2- مثيل 2- بيوثانول	102	α
$CH_3 - CH(OH) - (CH_2)_2CH_3$	2- بنتانول	111.3	4.9
$(\ CH_3CH_2\ )_2CHOH$	3- بنتانول	115.6	5.6
$(\ CH_3)_2\ CH_2OH$	2 - 2 - ثنائي مثيل 1- بروبانول	114	α

سلسلة الكربون فقط وإنما علي الشكل الفراغي للجزء الهيدروكربوني أيضاً . ان كحول البيوتيل الثلاثي أكثر ذوباناً في الماء من كحول البيوتيل الإعتيادي وذلك بسبب المساحة الأصغر الذي يحتله جذر البيوتيل الثلاثي .



تحضيـــر الكحــولات في الصناعة :-

1- الميثانول : -

يحضر كحول المثيل (الميثانول) في الصناعة بواسطة الهدرجة المحفزة لأول أكسيد الكربون . ويحدث التفاعـل تحــت ضــغط عــالي ودرجــات حــرارة بــين 300 – 400 م.

$$CO + H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

ان كحول المثيل سام جداً ويؤدي تناول كميات قليلة منه الي العمي والكميات الكبيــرة الي الموت . لذلك يحذر من استنشاق حتي أبخرته (المتصاعدة في عمليات التبخر) . لأن ذلك قد يؤدي الي نفس النتائج .

2- الأيثانول : -

إن أهم طرق إنتاج كحول الأثيل في الصناعة هو تخمير السكريات . قد يكون تحضير الكحول عن طريق التخمير أول تحضير لمركب عضوي أكتشفه الإنسان . وتتم عملية التخمير بإضافة الخميرة الي مزيج من السكر والماء وتحتوي الخميرة علي أنزيمات تؤدي الي سلسلة تفاعلات يكون الناتج النهائي فيها هو الكحول وثاني أكسيد الكربون

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2 \uparrow$$

ان نسبة الكحول في المزيج الناتج يجب لا تتعدي 12 - 15 % . ولذلك لأن التراكيز العالية من الكحول تؤدي الي قتل الخميرة (لذلك تستعمل تراكيز مخففة من السكر لعمليات التخمير) ، ويتم الحصول علي تراكيز عالية من الكحول بواسطة التقطير .

فعند تقطير الكحول من محلولة المائي يحصل كحول بتركيز 95 % فقط - أي أن الكحول يحتوي علي 5 % ماء - ولا يمكن الحصول علي كحول نقي 100 % عن طريق التقطير . ومهما حاولنا إعادة التقطير فإن ناتج التقطير يكون خليطاً ثابت النسبة يحتوي علي 95 كحول و 5 ماء .

او السبب في ذلك هو أن الخليط الكحول والماء (95 : 5) درجة غليان ثابتة - أقل من درجة غليان الكحول النقي (الخليط يغلي في 78.1 أما الكحول النقي فإنه يغلي في 78.3) . ويتصرف هذا الخليط كأي مادة نقية . ان مثل هذا المزيج يسمي بالأيزوتروب (Azeotrope) فالأيزوتروب هو مزيج من سائلين بنسب ثابتة ويتصرف هذا المزيج كأنه مركب نقي له درجة غليان ثابتة .

وللحصول علي الأيثانول النقي يضاف البنزين الي كحول 95 % ومن ثم يقطر هذا المزيج . أن البنزين يعمل مع الماء والكحول أيزيوتروب الثلاثي (يحتوي علي ثلاثة سوائل) إن مزيج من 7.5 % ماء و 18.5 كحول و 74 % بنزين يغلي في درجة 64.9 م .

ب- الطرق العامة لتحضير الكحولات

1- إضافة الماء الي الألكينات : -

يضاف الماء الي الرابطة المزدوجة للألكينات بوجود الحامض . وتتبع إضافة الماء قاعدة ماركونيكوف ويمكن الحصول بهذه الطريقة علي الكحولات الثانوية والثالثية وتستعمل هذه الطريقة تجارياً في تحضير الكحول الأثيلي من غاز الأثيلين .

$$CH_2=CH_2 + 2H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH$$

ان ميكانيكية الإضافة هذه هي عكس ميكانيكية تفاعل حذف الماء من الكحولات .

$$>C=C< \overset{H}{\rightleftharpoons} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{+}{C}}- \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{\underset{OH_2}{|}}{C} \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}- + H^+$$

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 + HOH \xrightarrow[25^\circ C]{H^+} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_3$$

2- بواسطة إزالـــة الزئبق :-

تتفاعل الألكينات مع خلات الزئبق $(CH_3\overset{O}{\overset{||}{C}}O_2Hg)$ فـــي مـــزيج مـــن المـــاء والنتراهيدروفيوران (**Tetrahydrofuran**) : حيث تتكون مركبـــات هيدروكســـي الكيل الزئبق . ومن ثم تختزل هذه المركبات الي الكحولات بواســطة بوروهيدريـــد – الصوديوم .

$$-\overset{|}{C}=C + H_2O + (CH_3CO_2)_2Hg \xrightarrow{THF} -\underset{HO}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{Mg}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{OCCH_3}{\overset{O}{\|}}$$

$$\xrightarrow[O^+H^+]{NaBH_4} -\underset{HO}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$

تتم في الخطوة الأولي من التفاعل إضافة الماء وخلات الزئبق الي الرابطة المزدوجة . أما في الخطوة الثانية (ازالة الزئبق) فتختزل بوروهيدريد الصوديوم خلات الزئبـق وتعوض بذرة هيدروجين (للسهولة في بعض الأحيان يفضل كتابة مجموعة الخـلات بـــ $CH_3CO_2 = OAC$) . وتتبع قاعدة ماركونيكوف في الإضافة أي أن مجموعة الهيدروكسيل ترتبط بالكربون الذي يحتوي علي أقل عـدد مـن ذرات الهيـدروجين والهيدروجين يرتبط بالكربون الذي يحتوي علي أكبر عدد مـن ذرات الهيـدروجين . ويمكن ان تلخص التفاعلات أعلاه بالمعادلات التالية :-

$$R\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-H + H_2O \xrightarrow[2.\ NaBH_4]{1.\ Hg(OAc)_2} R-\underset{OH}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

$$CH_3\overset{H}{\overset{|}{C}}=CH_2 + H_2O \xrightarrow[2.\ NaBH_4]{1.\ Hg(OAc)_2} CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

3- اضافة ثنائي البوران (Diborane) :-

لقد سبق أن أوضحنا هذا التفاعل بالتفصيل عند مناقشتنا تفاعل الألكينات .

$$RC=C-H+H_2O \xrightarrow[2.\ H_2O_2]{1.\ \frac{1}{2}(BH_3)_2} R-\underset{H}{C}-\underset{OH}{C}-H$$

4- اختزال الكيتونات والألديهيدات :-

سوف نتطرق لهذا التفاعل بصورة تفصيلية أكثر عند دراستنا لمركبات الكربونيل ويمكن توضيح التفاعل بالمعادلة التالية :-

$$>C=O+H_2 \xrightarrow[LiAlH_4]{Pt} -\overset{H}{\underset{|}{C}}-OH$$

5- اختزال الأحماض الكربوكسيلية :-

$$R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH \xrightarrow[LiAlH_4]{H_2/Ni} RCH_2OH$$

6- اختزال الأسترات :-

$$R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OR \xrightarrow{H_2/Pd} R-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-H+ROH$$

7- اضافة كاشف جرينيارد الي مركبات الكربونيل :-

$$C=O + RMgX \longrightarrow -\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-OMgX \xrightarrow{H_2O} -\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-OH$$

8- تحضير الكحولات من هاليدات الألكيل :

يتبع التحلل المائي الهاليدات الألكيل ميكانيكية SN_1 أو SN_2 ويــتم الحصــول علي الكحولات بهذه الطريقة بمنتوج عال فيما لو أمكن تحاشي تفاعلات الحذف (E) المصاحبة والمزاحمة لتفاعلات التعويض عند استعمال القواعد القوية .

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + KOH \xrightarrow[1000^\circ]{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

9- أكسدة كاشف جرينيارد :

يتم التفاعل عبر الخطوات التالية :

1- الخطوة الأولي : أكسدة الكاشف بواسطة الأكسجين .

$$RMgX + O_2 \longrightarrow R-O-OMgX$$

2- الخطوة الثانية : يتفاعل ملح البيروكسيد الناتج مع زيادة من كاشف الجرينيارد . حيث يتكون ملح الكحول .

$$R-O-OMgX + RMgX \longrightarrow 2ROMgX$$

3- الخطوة الثالثة : بمعاملة ملح الكحول مع محلول حامض مخفف يتكون الكحول

$$R-OMgX + H^+ Cl^- \longrightarrow ROH + MgXCl$$

مثـــال :-

$$(CH_3)_2CHCH_2Br + Mg \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2MgBr$$

كاشف جرينيارد

$$(CH_3)_2CHCH_2MgBr \xrightarrow[2.\ NH_4Cl\ .\ H_2O]{1.\ O_2} (CH_3)_2CHCH_2OH$$

تفاعـلات الكحـولات :-

تتضمن تفاعلات الكحولات انكسار واحدة أو أكثر من الـروابط الـثلاث فـي تركيب الكربونيل (Carbinol) (يشتمل تركيب الكاربونيل في جزيئة الكحـول – الكربون الذي يرتبط به مجموعة الهيدروكسيل وبقية روابط رباعي السطوح للكربون)

$$\overset{3}{H \!-\!/\!-} C \overset{2}{-\!/\!-} O \overset{1}{-\!/\!-} H$$

تركيب الكاربونيل

أ- تفاعلات تتضمن كسر الرابطة (O – H) :-

1- حامضية الكحولات – تكوين أيون الألكوكسيد :-

عند تفاعل الكحولات مع الفلزات القلوية تتكون الألكوكسيدات القلوية المقابلـة وتعتبر هذه المركبات كواشف قاعدية مهمة . اذ يمكن استعمالها في أوسـاط لامائيـة (أي يمكن اجراء التفاعلات في وسط لا يحتوي علي الماء وإنما مـذيب آخـر مثـل الكحول) ككواشف باحثة عن النواة كما في المثال التالي :

$$CH_3CH_2OH + Na \longrightarrow CH_3CH_2ONa + H_2 \uparrow$$

$$CH_3CH_2O^- Ha^+ + CH_3I \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3 + NaI$$

وهذا التفاعل هو نموذج لأحد تفاعلات التعويض SN_2 . حيث تـم اسـتبدال اليوديـد بمجموعة $CH_3CH_2O^-$ القاعدية في يوديد المثيل . وتعتبـر الكحـولات أحمـاض ضعيفة لأنها كما رأينا تتفاعل مع الفلزات القلوية وتحرر الهيدروجين . ولكنها أضعف حامضية من الماء . والدليل علي ذلك هو تحلل الألكوكسـيد فـي المـاء . ان أيـون الألكوكسيد هو أقوي قاعدية من أيون الهيدروكسيد .

$$RO^-Na^+ + H_2O \rightleftharpoons HO^-Na^+ + ROH$$

أيون الألكوكسيد	الماء	أيون الهيدروكسيد	الكحول
قاعدة أقوي	حامض أقوي	قاعدة أضعف	حامض أضعف

وبما أن لمجاميع الألكيل تأثير حيث يدفع الألكترونات نحـو ذرة الكربـون الحاملـة لمجموعة OH فإن ازاحة الإلكترونات تزداد نحو الأكسجين مع زيادة عدد المجـاميع المرتبطة بالكربون . ويمكن توضيح التأثير الحاث لمجاميع الألكيل بأهم كما في :

$$CH_3 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow O \longrightarrow H$$

تركيز الكتروني قرب الأكسجين

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ H \longrightarrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C \twoheadrightarrow O \twoheadrightarrow H$$

دفع المزدوج الألكتروني بإتجاه الهيدروجين
يقلل من قطبية الرابطة OH

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ CH_3 \longrightarrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C \twoheadrightarrow O \twoheadrightarrow H$$

تركيز الكتروني عالي قرب الأكسجين
(زيادة استقطاب الرابطة C – O)

ويتضح من التركيب البنائي لأصناف الكحولات الـثلاث انـه كلمـا ازدادت الكثافـة الالكترونية التساهم للرتبطة (O – H) ينزاح نحو ذرة الهيدروجين وبالتـالي فـإن تجريد البروتون من مجموعة هيدروكسيل الكحول يصبح صعباً (نذكر أن في الرابطة التساهمية (O – H) يكون زوج الكترونات الترابط أقرب الي الأكسجين وذلك بسبب السالبية الكهربائية العالية للأكسجين والرابطة تكون قطبية بإتجاه الأكسجين H - O -) لذلك فإن حامضية الكحولات تكون حسب الترتيب التالي :

الكحولات الأولية 1° < الكحولات الثانوية 2° < الكحولات الثلاثية 3°

وبالطبع فإن تفاعل الكحولات مع الفلزات يكون بنفس الترتيب (يتفاعل الصوديوم مع الكحولات الثالثية ببطئ جداً ، لكن تفاعله مع الكحولات الأولية سريع جداً) . ونستنتج مما سبق ان قابلية انكسار رابطة الكربون – الأكسجين (O - C) تكون بعكس انكسار رابطة الأكسجين – الهيدروجين (O-H) فترتيب إنكسار الرابطـة (O - C) فـي أصناف الكحولات الثلاثة هو :

الكحولات الثالثية 3° < الكحولات الثانوية 2° < الكحولات الأولية 1°

ويتفق هذا الترتيب مع استقرار الكربوكاتيون الناتج الناتج (الكربوكاتيون الثالثي أكثر استقراراً من الكربوكاتيون الثانوي وهذا من الأولي) .

اما اذا حلت محل ذرات الهيدروجين في الكحول مجاميع أو ذرات من شـأنها سـحب الإلكترونات نحوها ، فإن حامضية الإلكترونية ستزداد حسب الترتيب التالي :-

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} > C \rightarrow O \leftarrow H$$

$$\begin{matrix} H \\ F \\ H \end{matrix} > C \leftarrow \overset{\delta^-}{O} \leftarrow \overset{\delta^+}{H}$$

$$\begin{matrix} H \\ F \\ F \end{matrix} > C \twoheadleftarrow \overset{\delta^=}{O} \twoheadleftarrow \overset{\delta^{++}}{H}$$

$$\begin{matrix} F \\ F \\ F \end{matrix} > C \lll\!\leftarrow \overset{\delta^{\equiv}}{O} \lll\!\leftarrow \overset{\delta^{+++}}{H}$$

ان السالبية الكهربائية العالية للفلور تؤدي الي سحب زوج الكترونات التساهم للرابطة (O - C) نحوها بعيداً من الأكسجين ونتيجة لذلك فإن زوج الكترونات التساهم للرابطة (O - H) ينزاح نحو الأكسجين مما يجعل فقدان بروتون الـ O - H أسهل.

2- تكوين الأسترات :-

تتفاعل الكحولات الأولية والثانوية مع كلوريدات الأسيل (RCOCl) وتكون استرات الأحماض الكربوكسيلية .

$$\underset{\text{كلوريد الأسيل}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl} + \underset{\text{كحول}}{H-OR'} \longrightarrow \underset{\text{استر حامض الكاربوكسيلي}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'} + HCl$$

ب- تفاعلات كسر الرابطة (O – C) :-

1- نزع جزيئة ماء من الكحولات :

عند تسخين الكحولات مع حوامض قوية فإنها تفقد جزيئة ماء وينتج الكينات . ويمكن وضع خطوات التفاعل بـــ :

$$\underset{\text{H}}{\overset{|}{\underset{|}{-\text{C}}}}-\underset{\text{OH}}{\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}}- \underset{-\text{H}^+}{\overset{+\text{H}^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{H}}{\overset{|}{\underset{|}{-\text{C}}}}-\underset{\text{OH}_2^+}{\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}}- \underset{+\text{H}_2\text{O}}{\overset{-\text{H}_2\text{O}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{H}}{\overset{|}{\underset{|}{-\text{C}}}}-\overset{|}{\text{C}^+}- \underset{+\text{H}^+}{\overset{-\text{H}^+}{\rightleftharpoons}} \;\rangle\text{C}=\text{C}\langle$$

$$CH_3CH_2\underset{OH}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3 + H_2O$$

ويتضح من هذا المثال أن ناتج التفاعل هو الألكين الأكثر ثباتاً (الألكين الأكثر تفرعاً)

2- تفاعلات الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX و PX_3 و $SOCl_2$:

ان تفاعل الكحولات مع HX أو PX_3 أو $SOCl_2$ ينتج هاليدات الألكيل . وفي جميع هذه التفاعلات يتم انكسار رابطة (كربون – الأكسجين في الكحول وتعــويض مجموعة الهيدروكسيل بذرة هالوجين (X) .

$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

$$ROH + PX_3 \longrightarrow RX + H_3PO_3$$

$$ROH + SOCl_2 \longrightarrow RCl + HCl + SO_2$$

$$ROH + PX_5 \longrightarrow RX + HX + H_3OP_4$$

وتتشابه هذه التفاعلات في ميطانيكيتها تفاعلات الاستبدال الباحث عن النواة أن أيـــون الهاليد مقارنة مع أيون الهيدروكسيد (OH) هي قاعدة ضعيفة ومن الصـــعوبة اذا أن نتوقع أن يتم التفاعل عن طريق التعويض المباشر لمجموعة الهيدروكسيل بمجموعـــة الهالوجين .

$$X^{-} \curvearrowright \; \overset{|}{\underset{/\ \backslash}{C}} - OH \;\rightleftharpoons\; \overset{\delta^-}{X} \ldots\ldots \overset{\backslash\ /}{\underset{|}{C}} \ldots\ldots \overset{\delta^+}{OH}$$

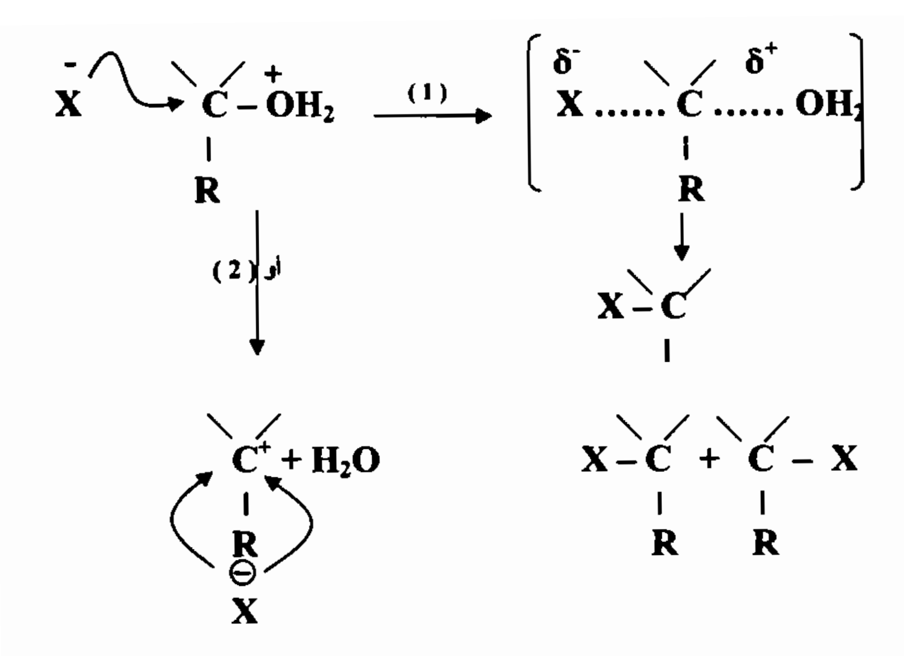
الحالة الانتقالية :-

ان الحالة الانتقالية هذه تميل الي تكوين الكحولات وتتطلب طاقة تنشـيط عاليـــة (لاحظ السهمين) لحصول عليها . اذن كيف يتم التفاعل ؟

إن تفاعل الاستبدال من هذه الحالة يتم عبر تكوين أولاً الناتج الوســطي أيــون الكيــل أوكسونيوم(Alkyioxonium) ويسمي أيضاً الكوكونيوم (alk-oxonium) والذي يتكون من تفاعل هيدروكسيل الكحول مع البروتون (H^+) (هذه الخطوة في الميكانيكية تشــبه الخطــوة الأولــي فــي ميكانيكيـــة تحضــير الألكينـــات مـــن الكحـــولات المحفزة بالحامض) .

$$R - \overset{|}{\underset{|}{C}} - OH + H^{+} \;\rightleftharpoons\; R - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{+}{\underset{\underset{H}{|}}{OH}}$$

ان تفاعل البروتون مع الهيدروكسيل قد حول مجموعة الهيدروكسيل مـــن مجموعـــة مغادرة رديئة الي مجموعة مغادرة جيدة (الماء) بالاضافة الي خفض طاقة التنشـــيط اللازمة .



ان هذا التفاعل هو نموذج آخر لتفاعل الاستبدال (التعويض) الباحثـة عـن النـواة (SN) ويتطلب في حالة الكحولات الأولية التشخيص مع الحامض (ميكانيكية SN_2 – الاحتمال 1) أما الكحولات الثانوية فإنها تتفاعل بسهولة أكبر من الكحولات الأولية . والكحولات الثلاثية أسرعها تفاعلاً ($1^o < 2^o < 3^o$) .

ان مجرد رج الكحول البيوتيل الثلاثي مع حامض الهيدروكلوريك المركز لفترة قصيرة من الزمن وبدون أي تسخين يتكون الكلوريد المقابل . ويتبع التفاعل في هـذه الحالة ميكانيكية أيون الكربونيوم (تعويض SN_1 – الاحتمال 2) .

ان هاليد الناتج يكون من تفاعل الكحول مع هاليد الهيدروجين قد لا يكون له نفس تركيب الكحول الأصلي . ان أيون Cl باحث عن النواة ضـعيف مقارنـة بأيونـات الهاليدات الأخري . فعند استعمال كلوريد الهيدروجين تحتاج الي ظروف تفاعل أقوي . ويضاف مع حامض الهيدروكلوريك كلوريد الزنك ما يسـمي بكاشـف لوكـاس . ان كلوريد حامض لويس قوي ويقوم هنا بنفس دور البروتون فـي ارتباطـه مـع زوج الالكترونات غير المشاركة لأكسجين مجموعة الهيدروكسيل وجعلها مجموعة مغـادرة جيدة .

$$Cl^- \longrightarrow \underset{\substack{|\\R}}{CH_2} - \overset{+}{O}\begin{matrix}\diagup \bar{Z}nCl_2 \\ \diagdown H\end{matrix} \longrightarrow ClCH_2R + HOZnCl_2 + H^+$$

$$HOZnCl_2 + H^+ \rightleftharpoons H_2O + ZnCl_2$$

وبنفس الطريقة تتفاعل الهاليدات اللاعضوية ($SOCl_2$, PX_3) مع الكحولات لتكون أولاً استرات لحوامض غير عضوية – وبما ان الحوامض اللاعضوية هي حـــوامض قوية – فإن أيوناتها السالبة تكون مجاميع مغادرة جيدة في التفاعلات الباحثة عن النواة. أمثلة علي ذلك :-

1- تفاعلات الكحولات مع كلوريد الثايونيل $SOCL_2$:-

$$CH_3CH_2CH_2OH + ClSOCl \longrightarrow CH_3CH_2CH_2 - O - \overset{\overset{O}{||}}{S}Cl$$

$$Cl^- \ \underset{\substack{|\\CH_2CH_3}}{CH_2} - O - \overset{\overset{O}{||}}{S} - Cl \longrightarrow ClCH_2CH_2CH_3 + SO_2 + Cl^-$$

2- مع ثلاثي هاليد الفوسفور أو خماسي هاليد الفوسفور :-

$$CH_3CH_2CH_2 - O - H + XPX_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2 - OP\begin{matrix}\diagup X \\ \diagdown X\end{matrix}$$

$$X^- \ \underset{\substack{|\\CH_2CH_3}}{CH_2} - O - P\begin{matrix}\diagup X \\ \diagdown X\end{matrix} \longrightarrow XCH_2CH_2CH_3 + OPX_2$$

يتفاعل أيون الفوسفيت (OPX_2) الناتج مع جزيئة ثانية من الكحول حتي يحصل ناتج نهائي يمكن التعبير عنه كما يلي :-

$$3CH_3CH_2CH_2OH + PBr_3 \longrightarrow 3CH_3CH_2CH_2CH_2Br + H_3PO_3$$

ويحدث هذا التفاعل بصورة جيدة مع الكحولات الأولية والثانوية . وبـــنفس الطريقـــة يتفاعل PCl_5 مع الكحولات .

$$ROH + ClPCl_4 \longrightarrow R-O\,PCl_4 + HCl$$

$$Cl^- + R-O-PCl_4 \longrightarrow R-Cl + O=PCl_3 + HCl$$

جـــ- تفاعلات كسر الرابطة (H – C) :-

1- أكسدة الكحولات الأولية :

تتأكسد الكحولات الأولية الي الديهيدات ثم الي أحماض كربوكسيلية .

$$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{[O]} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

وتتأكسد الألديهيدات بدورها الي أحماض كربوكسيلية بسهولة لذا فإن لإختيار العامـــل المؤكسد أهميته في السيطرة علي التفاعل (إيقـــاف التفاعـــل عنـــد مرحلـــة تكـــوين الألديهايد) .

فعند القيام بأكسدة الكحولات الأولية في وسط مائي كإستعمال محلول ثنـــائي كرومـــات الصوديوم أو البوتاسيوم الحمض أو محلول البرمنجنات القاعدي ، يتأكسد الكحول أولاً الي الألديهايد ومن ثم الي الحامض الكربوكسيلي . ولأجل ايقاف التفاعل عند مرحلـــة

تكوين الألديهايد – وتجنب استمرار الأكسدة – يمكن إزالة (فصل) الألديهايد من محلول التفاعل حالة تكونه وذلك أما بتقطيره حالاً لأن الألديهايدات درجات غليان أقل مما للكحولات المقابلة . ومثال ذلك أكسدة 1- بيوتانول بإستعمال مزيج من ثنائي كرومات الصوديوم وحامض الكبرتيك .

$$CH_3CH_2CH_3CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_3CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-H$$

يمكن تحضير الألديهيدات التي درجة غليانها أقل من 100 م بهذه الطريقة فقط : لذلك لا يمكن اعتبار هذه الطريقة عامة في تحضير الألديهيدات .

وللحصول علي الألدهيدات من الكحولات الأولية بشكل نقي دون ان يصحب ذلك تكون أحماض كاربوكسيلية . يمرر بخار الكحول علي سطح مسخن من النحاس (حيث يتأكسد النحاس الي أكسيد النحاس بواسطة أكسيد الهواء) ويتكون الألديهايد نتيجة نزع جزيئة هيدروجين من الكحول .

$$R-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O} \xrightarrow[300\ C^{\circ}]{Cu} \underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{C}}=O$$

2- أكسدة الكحولات الثانوية :

تتأكسد الكحولات الثانوية الي الكتيونات . والتفاعل هنا يتوقف عند مرحلة تكوين الكيتون ولا يستمر كما لاحظنا في حالة أكسدة الكحولات الأولية :

$$R-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O} \xrightarrow{[O]} \underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{C}}=O \equiv R-\overset{||}{C}-R-$$

تكتب الصيغة بإحدي الطريقتين

وتستعمل عوامل مؤكسدة مختلفة ، وأكثر العوامل المؤكسدة استعمالاً هو حامض الكروميك (H_2CrO_4) حيث يحضر آنياً بإضافة ثنائي كرومات الصوديوم ($Na_2Cr_2O_7$) أكسيد الكروم (CrO_3) الي حامض الكبريتيك

$$R_2CHOH + H_2CrO_4 \longrightarrow R_2C=O + 2Cr^{+++} + 8H_2O$$

مثــــال :-

سايكلوهكسانول $\xrightarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7}$ سايكلوهكسانون (كيتون)

أو بواسطة أكاسيد النحاس الساخنة :-

سايكلوبنتانول $\xrightarrow[250 - 350]{CuO}$ سايكلوبنتانون

3- ميكانيكية أكسدة الكحولات بواسطة حامض الكروميك :

تتضمن ميكانيكية أكسدة الكحولات بحامض الكروميك أولاً تكوين استرات الكرومات ويتبعه فقدان بروتون و $HCrO_2^-$

$$H_2CrO_4 \rightleftharpoons H^+ + O^-CrO_3H$$

$$RCH(R)OH + OCrO_3H \longrightarrow R_2CH{-}O{-}CrO_2OH$$

$$R_2CH{-}O{-}CrO_2OH \longrightarrow R_2C{=}O + Cr(OH)_2O$$

ان احدي التطبيقات العملية لتفاعل الأكسدة بواسطة الكرومات . هو الكشف عن نسبة التكسر – وذلك بأكسدة الكحول الأيثيلي (الموجود في المشروبات الكحولية) كمياً بواسطة الكرومات (تحول لون أيونات الكرومات البرتقالية الي أيون الكروم الثلاثي الأخضر) .

4- أكسدة الكحولات الثلاثية :-

لا تحتوي الكحولات الثلاثية علي ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة كربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل لذلك فإنها لا تتأكسد تحت نفس ظروف التفاعل الأكسدة السابقة :-

$$R{-}C(R')(R'){-}OH \xrightarrow{[O]} \text{لا يتأكسد}$$

طرق التمييز بين الكحولات :-

لقد تعرفنا علي تفاعلات الكحولات وكيف أنها تختلف في سرعة تفاعلها باتجاه كسر الرابطة (O-H) أو (O-C) ووجدنا أن الترتيب التفاعل لكسر الرابطة (O-H) : ($3^o < 2^o < 1^o$) ولكسر الرابطة (O-C) ($1^o < 2^o < 3^o$)

ان سرعة تفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم وانبعاث غاز الهيدروجين تعطينا مؤشراً للتمييز بين أنواع الكحولات الثلاثة . ان تفاعل الكحولات الأولية مع فلز الصوديوم يكون شديداً مع انبعاث سريع لغاز الهيدروجين . أما الكحولات الثانوية فهي أقل شدة في التفاعل وخروج غاز الهيدروجين يكون بطيئاً ولكن الكحولات الثالثية تستغرق وقتاً طويلاً قبل طويلاً قبل مشاهدة خروج فقاعات غاز الهيدروجين .

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH + Na \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-ONa + H_2\uparrow$$

ويمكن أيضاً استعمال كاشف لوكاس وهو مزيج من حامض الهيدروكلوريك وكلوريد الزنك اللامائي في التمييز بين الكحولات . ويتطلب حدوث التفاعل في هذه الحالة كسر الرابطة (O-C) . ان الكحولات الثالثية تتفاعل بسرعة شديدة مع الكاشف وبفترة قصيرة جداً في درجة حرارة الغرفة (أقل من عشرين ثانية) حيث تنفصل طبقة كلوريد الألكيل الثالثي عن المحلول المائي . أما الكحول الثانوي – فإنه يستغرق فترة أطول (من 2 – 5 دقائق) قبل مشاهدة انفصال طبقة كلوريد الألكيل ، أما الكحولات الأولية فلا تتفاعل مع كاشف لوكاس تحت نفس الظروف هذه . وقد تستغرق فترة طويلة جداً من الوقت (خمسة الي ستة ساعات) قبل مشاهدة انفصال طبقة الكلوريد .

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH + HCl / ZnCl_2 \longrightarrow \underbrace{-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl}_{\text{تكون طبقتين}} + H_2O$$

تحضيـــر الأيثـــرات :-

أ- نزع جزيئة من جزيئتين كحول :

لقد وجدنا ان تسخين الكحولات مع الأحماض المركزة (H_2SO_4) يؤدي الي حذف جزيئة ماء فيها وتكوين الألكلين . والكحولات الأولية الأولية يمكن أن تفقد أيضاً جزيئة ماء من جزيئتين كحول . وفي هذه الحالة يتكون أيثر .

$$R-OH + H-OR \xrightleftharpoons{H^+} R-O-R + H_2O$$

في هذا النوع من التفاعل يستعمل الحامض كعامل مساعد ويجب ان لا يتجاوز نســبة الحامض للكحول 10 % ويتم التفاعل في درجة حرارة أقل من تلك اللازمة لتحضــير الألكينات . ومن المحتمل أن – تكوين الأيثر يتبع الميكانيكية SN_2 حيث تسلك جزيئة كحول كقاعدة فتهاجم أيون الأكسونيوم الناتج مــن إضـــافة البروتـــون الـــي جزيئـــة كحول أخري .

$$CH_3\,CH_2\,OH + CH_3\,CH_2\,OH_2 \rightleftharpoons CH_3CH_2\underset{\displaystyle H}{\overset{}{\underset{|}{O}}}CH_2CH_3$$

$$\rightleftharpoons CH_3CH_2OCH_2CH_3$$

ب- طريقة وليامسون (Williamson) :-

تعتبر طريقة وليامسون مهمة لتحضير الأيثرات غير المتنـــاظرة . والتفاعـــل ببساطة هو نوع خاص من تفاعلات SN_2 . فعند تفاعل هاليد ألكيل أولي مـــع أيـــون الكوكسيد (RO^-) . مشتق من كحول أولي أو ثانوي أو ثالثي فإن أيون الألكوكســيد يحل محل الهاليد :-

$$C_6H_5OK + CH_3Br \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + KBr$$

تفاعــلات الأيثرات :

أ- مع الأحماض :

بصورة عامة لا تتفاعل الأيثرات مع معظم الكزاشف المعروفة . فهي مستقرة تجاه القواعد والهدرجة المحفزة وتجاه معظم الكزاشف المختزلة . وهي خاملــة تجــاه الأحماض المخففة ولكنها تتفاعل مع الأحماض المركزة مثل **HI , HBr** .

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 + 2HBr \longrightarrow 2CH_3CH_2Br + H_2O$$

وهذا التفاعل نوع من تفاعلات الاستبدال SN_2 اذ تتفاعل جزيئة الأيثر مع بروتون في الخطوة الأولي ويعقب ذلك مهاجمة أيون البروميد (أو الهاليد) لــه . والكحــول الناتج من هذا التفاعل هو الآخر يتفاعل مع جزيئة **HBr** ينتج جزيئة أخــري مــن بروميد الألكيل .

$$1-\quad CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H^+ \longrightarrow CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{+}{O}}CH_2CH_3$$

$$2-\quad Br^- + CH_3CH_2\overset{+}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{O}}CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2Br + CH_2CH_2OH$$

$$3-\quad CH_3CH_2OH + H^+ \longrightarrow CH_3CH_2OH_2$$

$$4-\quad Br\ CH_3\ CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

في حالة استعمال الأيثرات الثانوية أو الثالثية فإن التفاعل يكون أكثر تعقيداً (خاصة الأيثرات الثالثية) وذلك لسهولة تحرر الكاربوكاتيون ، مما يسهل تفاعلات الحذف .

$$H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OCH_3 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2+CH_3OH$$

ب- الأكسدة :-

تتفاعل الأيثرات مع أكسجين الهواء مكونة البيروكسيدات وتحدث الأكسدة الذاتية هذه عن طريق تفاعل الجذر الحر .

$$R-O-\underset{|}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-+\acute{R} \longrightarrow RO-\underset{|}{\dot{C}}-+\acute{R}H$$

$$R-O-\underset{|}{\dot{C}}+O_2 \longrightarrow R-O-\underset{|}{\overset{|}{C}}-O-O$$

$$R-O-\underset{|}{\overset{|}{C}}OO+RO\underset{|}{\overset{|}{C}}-H \longrightarrow RO\underset{|}{\overset{|}{C}}-OOH+RO\underset{|}{\dot{C}}-$$

$$R-O-\underset{|}{\overset{\overset{OO}{|}}{C}}-+R-O-C \longrightarrow R-O-C-O-O-C-O-R-E$$

مثـــال :

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3CH_2OCH(OOH)CH_3$$

و

$$CH_3CH_2O-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}OO\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}OCH_2CH_3$$

ان وجود الهيدروبيروكسيدات في الأيثر يجعل تداول الأيثر من المركبات الخطرة . اذا تجزأ جزيئات البيروكسيدات في درجات الحرارة العالية أو بواسطة الشرارة مما يؤدي الي حدوث انفجار شديد . وننصح بعدم تقطير الأيثرات في درجات حرارة عالية اذ ان هذا يسهل تجزؤ البيروكسيدات بشدة وحوث انفجار .

وللكشف عن وجود البيروكسيد ، ترج كمية من الأيثر مع محلول يوديـــد البوتاســـيوم (KI) الحمض . فالبيروكسيد الموجود في الأيثر يؤكسد أيون اليوديد I^- الي اليود I_2 ويتلون المحلول باللون الأرجواني الخاص باليود . ولأجل التخلص من البيروكســيدات الموجودة في الأيثر يعامل مع محلولكبريتات الحديدوز لإختزال البيروكسيد .

الأسئلـــــة

1- صنف الكحولات التالية الي أولية و ثانوية و ثالثية .

أ- CH_3CH_2OH

ب- $CH_3CH(CH_3)CH_2OH$

$$CH_3CHCH_2OH \text{ (مع } CH_3 \text{ على ذرة الكربون الثانية)}$$

جـ- $C_6H_5-CH(OH)-C(CH_3)_2-C_6H_5$

د- $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$

2- أكتب الاسم (طريقة IUPAC) للمركبات التالية :-

أ- $CH_3CH(OH)CH_2CH{=}CH_2$

ب- $CH_3CH(OH)CHCH(CH_2CH_3)_2$

جـ- $CH_3CH(CH_3)CH_2OHCH(CH_3)CH_2OH$

3- أكتب الصيغ التركيبية للمركبات التالية :

أ- 3.2 – ثنائي مثيل – 2 – بيوتانول .

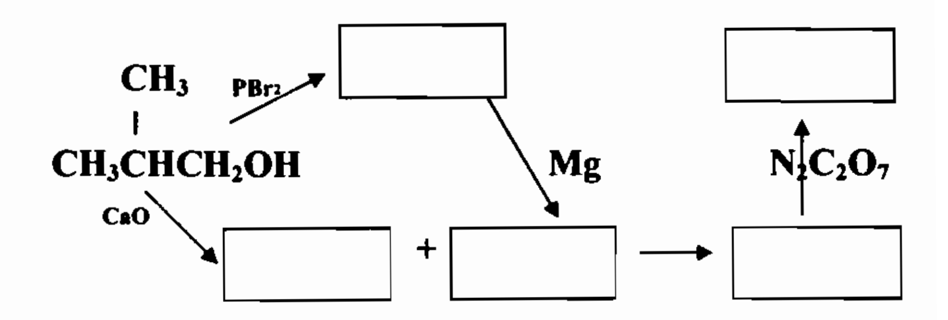
ب- ترانس – 3 – مثيل – سايكلوهكسانول .

جـ- 4.4 – ثنائي مثيل – 1 – بنتانول .

د- 4 – مثيل – 2 سايكلوهسين – 1 – أول

4-كيف تعلل ان لأيثلين كلايكول ($HOCH_2CH_2OH$) درجة غليـــان أعلـــي بكثير مما للكحول البروبيلي مع العلم أن وزنهما الجزيئي متشابهان :

5-املأ الفراغات التالية :-



6-يمكـــن تحضـــير مبيـــد الأعشــــاب 4.2 دي (حـــامض [4.2 – ثنــــائي كلوروفينوكسي] الخليك) حسب الخطوات التالية : أملأ الفراغات في سلســـلة التفاعلات المذكورة .

OH

$Cl_2 / AlCl_3$

$Cl_2 / AlCl_3$

Na

$HOCCH_2Cl$ +

Cl – C_6H_3(Cl) – O CH_2COH

4.2 – دي

7-وضح بمعادلات كيف يمكنك تحويل 1- بيوتانول الي كل من المركبات التالية (يمكنك استعمال أية مواد لا عضوية)

أ- 1- بيوتين .
ب- 2- بيوتانول .
ج- 3- مثيل - 3- هبتانول .
د- 1- بيوتانول .
هـ- 4- أوكستانول .
و- 3- مثيل - 4- هبتانول .
ز- بيوتيل بروبيل أيثر .
ح- ثنائي بيوتيل أثير .
ط- بيوتيل الليثيوم .

8- أكمل المعادلات التالية :

أ- أيثوكسيد الصوديوم + فينول
ب- بروميد فنيل مغنسيوم + كحول أثيلي (أيثر)
ج- فينوكسيد الصوديوم + حامض الهيروكلوريك
د- فينول + هيدروكسيد الصوديوم

9- أكتب خطوات التفاعل التي يمكنك بواسطتها تحويل 2- فنيل أيثانول الي كــل من المركبات التالية :-

أ- $C_6H_5-CH_2\,CO_2H$

ب- $C_6H_5-CH=CH_2$

جـ- $C_6H_5-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}\;CH_3$

د - $C_6H_5-\underset{}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}H\,CH_3$

هـ- $C_6H_5-CH_2CH_2OC\overset{O}{\overset{||}{C}}\,CH_3$

و - $C_6H_5-CH_2\,CH_2\,Br$

10- بين بتفاعلات كيميائية بسيطة كيف يمكنك التمييـز بـين كـل مـن أزواج المركبات التالية . أكتب المعادلات لكل أختبار مع ذكر مشاهداتك .

أ- كحول البروبيل وكحول الأيزوبروبيل .

ب- كحول البروبيل و 1- كلوروبروبان .

جـ- فينول و 3- هكسانول .

د- كحول البيوتيل الثلاثي والأيثانول .

الباب الثامن
الألديهيدات والكيتونات



الباب الثامن

" الألديهيدات والكيتونات "

" ALDEHYDES & KETONES "

الألديهيدات والكيتونات مركبات تحتوي علي مجموعة كاربونيـــل (C = O) فعندما تكون مجموعة الكاربونيل مرتبطة بمجموعتي الكيل يسمي المركب بكيتون أما إذا ارتبطت بذرتي هيدروجين أو بذرة هيدروجين واحدة وبمجموعة ألكيل فإن المركب يسمي بالألديهايد .

O ‖ R – C – R	O ‖ H – C – R	O ‖ H – C – H
كيتون	ألدهيد	ألدهيد

تركيب جزيئة مركبات الكربونيل :-

يمكن التعرف علي تركيب مركبات الكربونيل وذلك عبر دراســـة المــدارات الجزيئية لمركب الفورمالديهايد – أبسط مركب ينتمي الي هذا النوع من المركبـــات – ويوضح الشكل القياسات العملية لأطوال الروابط وقيم زوايا الروابط .

H

1.01 A°

116.5 ° C 1.20 A° O

121.8 °

H

ان ذرة الكربون مهجنة SP^2 وترتبط برابطتين سيجما (σ) مع ذرتـــي هيـــدروجين وبرابطة سيجما واحدة مع ذرة أكسجين . وشكل الجزيئـــة الفراغـــي يكـــون مســـطح (مستوي) وزوايا الروابط (H – C – O) و (H – C – H) تكون قريبـــة الـــي

120 درجة . وبتداخل مدار P_z الباقي لذرة الكربون مع مدار P_2 للأكسجين حيث تتكون رابطة باي (π) . ان للأكسجين – إضافة لرابطتي π و σ زوجين من الالكترونات غير المشتركة تحتلان المدارين الآخرين للأكسجين . كما أن للأوكسجين سالبية كهربائية أعلي مما للكربون لذلك يجذب الكتروني الرابطة نحوها بقوة . ونتيجة لذلك فإن الرابطة (O – C) تكون مستقطبة نحو الأكسجين ($C^{\delta+}$ - $O^{\delta-}$) . ان هذا التأثير يكون أقوي علي الكترونات الرباطة π ، حيث تتركز الكثافة الالكترونية حول الأوكسجين .

ويمكن توضيح هذا التأثير أيضاً بتراكيب الرزونانس لجزيئة الفورمالديهايد .

$$H_2C=O \longleftrightarrow H_2\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$$

التي تهب الي الهجين الرزوناتي (التركيب الفعلي) للفورمالديهايد ويمكن تمثيل هذا التركيب الفعلي بخط متقطع يمثل الشحنة الجزيئية علي الكربون والأكسجين وخط متصل يمثل صفة رابطة جزئية لرابطة الكربون الأوكسجين (C-O) .

$$H_2\overset{\delta+}{C} \overset{-----}{=} \overset{\delta-}{O}$$

ان أحدي الظواهر الفيزيائية لأستقطاب الرابطة هو عزم ثنائي القطب العالي لمركبات الكربونيل . ان عزم ثنائي القطب للفورمالديهيد والأسيتون مثلاً هو 2.27 ديباي و 2.85 ديباي علي التوالي .

$$(CH_3)_2C=O \qquad H_2C=O$$

الأسيتون 2.85 ديباي   الفورمالديهيد 2.27 ديباي

وتؤثر قطبية الرابطة هذه علي الخواص الكيميائية .

وسوف نجد أن ذرة الكربون الموجبة تتفاعل مع القواهد بسهولة وإن معظم تفـاعلات مجموعة الكربونيل تعكس الإستقرار النسبي لأيـون الكربونيـوم . ويسـلك زوجـا الالكترونات غير المشتركة علي أكسجين مجموعة الكربونيل كقاعدة وككاشف باحـث عن النواة . فالأسيتون مثلاً يسلك في المحاليل الحامضية كقاعدة لويس ، حيث يضيف إليه بروتون الحامض الي درجة ما :-

$$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3 \overset{\overset{+}{H}}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{\overset{\overset{+}{O}H}{||}}{C}-CH_3$$

تسمية الألديهيدات والكيتونات :-

أن الأسماء الشائعة للألديهيدات مشتقة من أسـماء الأحمـاض الكربوكسـيلية المقابلة . وذلك بإستبدال المقطع (يك) من اسم الحامض المقابل .

مثال علي ذلك :-

حامض الفورميك (HCO_2H) ⟵ فورمالديهايد $H\overset{\overset{O}{||}}{C}H$

حامض البنزويك ($C_6H_5CO_2H$) ⟵ بنزالديهايد $C_6H_5\overset{\overset{O}{||}}{C}H$

أما المجاميع المعوضة علي سلسلة الكربـون فتعـين مواقعهـا بـالأحرف اللاتينيـة α , β , γ .... الخ ابتدأ من ذرة الالتي تلي مجموعة الكربونيل :

$$CH_3\overset{\overset{Br}{|}}{C}HCH_2\overset{\overset{O}{||}}{C}H$$ β – بروموبوتر لديهايد

والأسماء الشائعة للكيتونات مشتقة من أسمي الجذرين المرتبطين بمجموعة الكربونيـــل ثم إضافة كلمة كيتون :

$$\underset{\text{ثنائي مثيل كيتون}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3} \qquad \underset{\text{أثيل مثيل كيتون}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3}$$

ولثنائي مثيل كيتون اسم شائع آخر هو الأسيتون

عند اتباع نظام (IUPAC) في تسمية الألديهيدات نختار أطـــول سلســـلة كربـــون ويضاف المقطع (ال) (al) الي مؤخرة اسم الألكان المقابل وتطبق القواعد الأخري في تسمية المركبات العضوية بنفس الطريقة السابقة :

$$CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$$

5- مثيل هكسنال

وعند وجود مجموعة ألديهايد مرتبطة بحلقة أليفاتية تسمي المجموعة كاربالديهايد

O
||
CH_3 CH_3
CH_3

3.3 ثنائي مثيل سايكلوهكسان كاربوالديهايد

وأسماء (IUAPC) للكيتونات مشتقة أيضاً من الألكانات المتناظرة حيث يضاف الي مؤخرة الأسم : ون (One) . وهنا أيضاً تتبع قواعد تســمية المركبــات العضــوية

الموضوعة من قبل (IUAPC) حيث نختار أطول سلسلة كربون مستمرة تحتوي علي مجموعة الكربونيل (الكيتون) ومن ثم ترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرة كربون مجموعة الكربون أقل رقم .

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad CH_3CH_2 \quad\; O \\
\quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; \| \\
CH_3CH_2CHCH_2CCHCH_3 \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3
\end{array}
$$

2- مثيل – 5 أثيل – 3 – هبتانول

الخـــواص الفيزيائيـــة :

لقد وجدنا عند دراستنا لتركيب مجموعة الكربونيل أنها تكون مستقطبة لـذلك فإن الألديهيدات والكيتونات مركبات قطبية تغلي في درجات حرارة أعلي من الألكانات التي لها أوزان جزيئية مقاربة لها بسبب التجاذب القطبي بين الجزيئات .

$$\ldots \overset{\longrightarrow}{\underset{\delta^+}{C} = \underset{\delta^-}{O}} \ldots \overset{\longrightarrow}{\underset{\delta^+}{C} = \underset{\delta^-}{O}} \ldots$$

وتظهر الفروق في درجات الغليان بشكل واضح مع الجزيئات الصغيرة مثـل الفورمالديهايد (الوزن الجزيئي 30 ودرجة غليانها – 21) الذي يغلي ب 68^o أعلـي من الأيثان (الوزن الجزيئي 30 ودرجة غليانه – 89) .

الا أن هذه الفروق تقل كلما إزداد طول سلسلة الكربون (الجزء غير القطبـي من الجزيئة) . فنلاحظ أن درجة غليان 2 – دوديكا نون (الوزن الجزيئي 184) هو 247^o م ودرجة غليان تراي ديكان (الوزن الجزيئي 184) هو 235^o (الفرق همـا 12 درجة فقط) .

وليست لمركبات الكربونيل القدرة علي تكوين أواصر هيدروجينية قوية بـين جزيئاتها . لذلك فإن درجات غليانها تكون أقل من الكحولات . وللمقارنة تأخذ السلسلة

التالية من المركبات التي لها أوزان الجزيئية متقاربة (أوزانها الجزيئية بين 58 و 60) .

البيوتان	بيروبيوالديهايد	أسيتون	بروبانول
$CHCH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}H$	$CH_3\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}CH_3$	$CH_3CH_2CH_2OH$
درجة الغليان 0.5	49	56.1	97.2

تحضير الألديهيدات والكيتونات :-

أ- أكسدة الكحولات :-

يمكن تحضير الألديهيدات أو الكيتونات بواسطة أكسدة الكحولات . . ان أكسدة الكحول الأولي تؤدي الي الألديهايد أما أكسدة الكحول الثانوي فينتج كيتوناً .

$$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

$$R-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-\acute{R} \xrightarrow{[O]} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}\acute{R}$$

ويكون الألديهايد الناتج في المحيط المائي هيدرات مع الماء مما يزين من سرعة أكسدة الألديهايد الي الحامض الكاربوكسيلي المقابل .

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \xrightarrow{H_2O} R\underset{H}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-OH \xrightarrow{[O]} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

ولتجنب استمرار أكسدة الكحولات الأولية فإن من الضروري إجراء الأكسدة في مذيب لا هيدروكسيلي (أي لا يحتوي علي مجموعة هيدروكسيل) . وبهذه الطريقة يمكـــن إجراء تفاعل الأكسدة بصورة إنتقالية الي الألديهيدات .

ومن جملة المذيبات اللاهيدروكسيلية المستعملة الكلورفـــورم ($CHCl_3$) أو ثنائي كلوريد الميثان (CH_2Cl_2) . أما المواد المؤكسدة فتستعمل تلك التي تكون سهلة الذوبان في المذيبات المذكورة مثل ثالث أكسيد الكروم مع جـــزيئيتين مـــن البريـــدين ($2C_5H_5N . CrO_3$) .

$$C_6H_{13}CH_2OH + CrO_3 . 2C_5H_5N \xrightarrow{CH_2Cl_2} C_6H_{13}CHO$$

ب- أكسدة الألكينات بواسطة الأوزون (الأوزنة) :-

يمكن تحضير الألديهيدات والكيتونات بواسطة الإنشـــقاق التأكســـدي لرابطـــة مزدوجة بواسطة الأوزون

$$\underset{\text{3- ميثيل-1-بيوتين}}{CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H - CH = CH_2} \xrightarrow[Zn]{O_3} CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H - \overset{\overset{O}{||}}{C}H + H\overset{\overset{O}{||}}{C}H$$

درجات الغليان لبعض الألديهيدات والكيتونات

اسم المركب	التركيب البنائي	درجة الغليان
الألديهيدات :		
فورمالديهايد	HCHO	21-
أسيتالديهايد	CH_3CHO	21
بروبيونالديهايد	CH_3CH_2CHO	49
بنتالديهايد	$CH_3CH_2CH_2CHO$	76
هكسنال	$CH_3(CH_2)_4\ CHO$	103
هيبتنال	$CH_3(CH_2)_5\ CHO$	153
أوكتنال	$CH_3(CH_2)_6\ CHO$	171
نونال	$CH_3(CH_2)_7\ CHO$	192
ديكانال	$CH_3(CH_2)_8\ CHO$	209
الكيتونات :		
أيتون	CH_3COCH_3	56
2- بيوتانول	$CH_3COCH_2CH_3$	80
2- بنتانون	$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	86
2- هكسانون	$CH_3CO(CH_2)_3CH_3$	128
3- هكسانون	$CH_3CH_2CO\ (CH_2)_2CH_3$	125
2- أوكتانون	$CH_3CO(CH_2)_5CH_3$	173
2- دكانون	$CH_3CO(CH_2)_7CH_3$	210

جـ- إضافة الماء الي الألكينات :

عند إضافة الماء الي الرابطة الثلاثية يتكون مركب أولي غير مستقر يســمي الأينول ويتحول حالة تكونه الي الألديهايد أو الكيتون المقابل الأكثر إستقراراً . ان هذه التفاعلات غالباً ما تحفز بواسطة أيون الزئبقيك وحامض الكبريتيك .

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow[H_2O]{Hg^{++}} \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{RC}}=CH_2 \longrightarrow R-\underset{\displaystyle O}{\underset{||}{C}}-CH_3$$

كيتون

أو ألديهايد إذا كانت $H = R$

مثال :-

$$\text{(cyclopentyl)}-\overset{H}{C}\equiv CH + H_2O \longrightarrow \text{(cyclopentyl)}-\overset{H}{\underset{\displaystyle O}{\underset{||}{C}}}\,CH_3$$

والإضافة غير المباشرة للماء يؤدي الي تكوين الألديهيدات .

$$CH_3CH_2CH_2C\equiv H \xrightarrow{B_2H_6} \xrightarrow{H_2O_2} CH_3CH_2CH_2\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}OH$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}H$$

د- من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

يختزل هاليدات الأسيل الي الألديهيدات بواسطة هيدريد ثلاثي بيوتوكسي الليثيوم الألومونيوم ($LiAlH [OC(CH_3)_3]_3$) في درجات حرارة منخفضة (-78 م) .

مثال :

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

$$\text{(3-}OCH_3\text{-4-}CH_3\text{)}C_6H_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{Li\ AlH} \text{(3-}OCH_3\text{-4-}CH_3\text{)}C_6H_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

وتوجد عدة طرق لتحضير الكيتونات معتمدة علي استعمال مشتقات الأحماض الكربوكسيلية : تتفاعل هاليدات الاسيل مع كواشف جردينيارد .

مثلاً :

$$R\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl + \acute{R}MgX \xrightarrow{\text{ايثر}} R\overset{\overset{O}{\|}}{C}\acute{R}$$

وهذا التفاعل جيد لتحضير الكيتونات . الا ان وجود زيارددة من كاشف الجرينيارد قد يؤدي الي تفاعله مع الكيتون الناتج وتكوين الكحول الثالثي .

$$R\overset{\|}{C}\acute{R} + \acute{R}\,MgX \longrightarrow R-\underset{OMgX}{\overset{\acute{R}}{C}}-\acute{R}$$

وللسيطرة علي ناتج التفاعل تستعمل مركبات عضوية فلزية تكون أبطئ تفـاعلاً مـع الكيتون الناتج مثل الكادميوم العضوي (R_2CCl) ويحضر المركب بإضافة كلوريـد الكادميوم الي محلول الأيثر لكاشف جرينيارد . وعند معاملته مع هاليد الحامض يتكون الكيتون .

$$2(CH_3)_2CHMgBr \xrightarrow[\text{ايثر}]{CdCl_2} [(CH_3)_2CH]_2Cd \xrightarrow{2CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl}$$

$$2(CH_3)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$$

ويتم التفاعل فقط مع الكادميوم العضوي المحتوي علي مجموعة الكيل أولية أو فنيل . ولا تتفاعل هذه المركبات عند احتوائها علي مجاميع الكيل ثانوية وثالثية . ومن المركبات العضوية الفلزية الأخري المستعملة لتحضير الكيتونات ، ثنائي الكيل نحاسات الليثيوم **(Lithium dialkyl Cuprate)** .

$$R_3CuLi + \acute{R}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \longrightarrow \acute{R}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$$

ثنائي ألكيل نحاسات ليثيوم

تفاعلات خاصة بتحضير الكيتونات :

1- تفاعل فريدل – كرافتس (الأسيلة) :-

$$C_6H_5X + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow[\text{بنزين}]{AlCl_3} X-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + HCl$$

(ويعتمد موقع دخول مجموعة الأسيل في الحلقة علي توجيه المجموعة X)

مثـــــال :-

$$C_6H_5NO_2 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl \xrightarrow{AlCl_3} m\text{-}NO_2-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

$$C_6H_5CH_3 + m\text{-}NO_2-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-NO_2$$

2- تفاعل النايترات (Nitriles) مع كاشف جرنيارد أو مع مركبات الليثيوم العضوية (RLi) :-

$$RC\equiv N + \acute{R}MgX \longrightarrow R-\underset{}{\overset{\overset{\displaystyle N-MgX}{\|}}{C}}-R \xrightarrow{H_2O} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\acute{R}$$

$$RC\equiv N \xrightarrow{\acute{R}Li} R-\overset{\overset{\displaystyle {}^{-}N\ \ Li^{\oplus}}{\|}}{C}-\acute{R} \xrightarrow{H_3O^+} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\acute{R} + \overset{\oplus}{N}H_4 + \overset{\oplus}{Li}$$

مثـــال :-

$$CH_3\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HC\equiv N + CH_3MgBr \longrightarrow CH_3\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$$

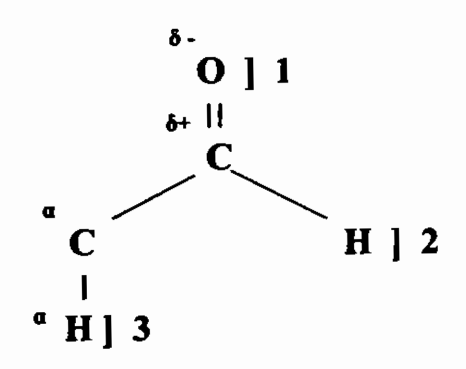
3- تفاعل الأحماض الكاربوكسيلية مع مركبات الليثيوم العضوية :

$$R\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH + 2\acute{R}Li \xrightarrow{H_2O} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\acute{R} + \acute{R}H + LiOH$$

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH \xrightarrow[H_2O]{CH_3Li} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$$

التفاعلات الخاصة بمجموعة الكربونيل :

يمكن تصنيف تفاعلات الألديهيدات والكيتونات الي ثلاثة أنواع :-



أولاً : - (أ) تهاجم القواعد أو الكواشف الباحثة عن النـواة ذرة كربـون مجموعـة الكربونيل الحاملة لشحنة موجبة جزئية .

(ب) تهاجم الكواشف الباحثة عن الالكترونات أكسجين مجموعة الكربونيـل القاعدية .

ثانياً : يدخل هيدروجين مجموعة الألديهايد بعض التفاعلات (لا يشتمل الكيتونات لعدم احتوائها علي مثل هذا الهيدروجين) .

ثالثاً : الهيدروجين – α علي الكربون – α المجاور لمجموعة الكربونيل يكون فعـالاً ويدخل في تكوين أينولات وأيونات الأينولات .

Nu :   C=O :   Nu–C–O :⁻

H+

Nu–C–O–H

$$R-C(=O)H + H-O-R' \rightleftharpoons R-\underset{H}{\overset{:O^{-}:}{C}}-\underset{H}{O^{+}}-R' \rightleftharpoons R-\underset{H}{\overset{:O-H}{C}}-O-R'$$

هيمي اسيتال

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{HCN} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CN$$

سيانوهيدرين

قد تحدث تفاعلات الإضافة الباحثة عن النواة بميكانيكية ثانية تعتمد علي التحفيز الحامضي .

$$\overset{R'}{\underset{R}{>}}C=O+H^{+} \rightleftharpoons \overset{R'}{\underset{R}{>}}C=OH \rightleftharpoons \overset{R'}{\underset{R}{>}}C-OH$$

وبالطبع فإن مثل هذه الميكانيكية نتوقع أن تحدث في محيط حامضي قوي . فالخطوة الأولي من التفاعل تتم بمهاجمة زوج الكترونات الأكسجين غير المشتركة للبروتون وبذلك تزداد سعة البحث عن الألكترونات لذرة الكربون الكاربونيل بسبب اكتسابها شحنة كما يتضح في التراكيب الواهبة للهجين الرزوناتي .

ونلاحظ أن هذه التفاعلات تكون المركبات المتفاعلة والناتجة في حالة توازن . ويعتمد إتجاه التفاعل علي تراكيز هذه المواد . ان ناتج تفاعل الإضافة الباحث عن النواة هذه يمكن أن يكون ثابتاً . وقد لا يكون المركب الناتج مستقراً ويتحول بعد فقد جزيئة ماء الي ناتج أكثر استقراراً .

أ- أضافة الماء (الهيدرات) :-

ان إضافة الماء الي الألديهيدات أو الكيتونات ينتج مركبات توأمية الهيدروكسيل (Geminal diols) ولا يعتبر هذا التفاعل مهماً من ناحية التحضير لأن الهيــدرات الناتجة غير مستقرة وتتحول مرة أخري الي مركب الكربونيل .

$$>C=O + H_2O \rightleftharpoons >C(OH)_2$$

ثنائي الهيدروكسيل التوأم

ويمكن الحصول علي بعض الهيدريدات المستقرة مثل :

$$Cl_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}H \rightleftharpoons Cl_3C\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-OH$$

ثلاثي كلور واسيتالد يهايد (الكلورال) — كلورال هيدرات

ب- إضافة الكحولات : الأسيتالات والكيتالات :-

تضاف الكحولات الي مجموعة كاربونيل الألديهيــدات والكيتونـــات بوجــود الأحماض وتنتج الأسيتالات أو الكيتالات

$$R\overset{\overset{O}{\|}}{C}H \underset{H^+}{\overset{\acute{R}OH}{\rightleftharpoons}} R-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-O\acute{R} \underset{\acute{R}OH}{\overset{HCl}{\rightleftharpoons}} R-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{O\acute{R}}{|}}{C}}-O\acute{R} + H_2O$$

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R + 2\acute{R}-OH \rightleftharpoons R-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{O\acute{R}}{|}}{C}}-O\acute{R}$$

يعامل مركب الكربونيل مع زيادة من الكحول الجاف وقليل من الحامض المحفز (غالباً ما يستعمل كلوريد الهيدروجين) . ويزال الماء المتكون لمنع التفاعل العكسي بالتقطير . ان الكيتالات تكون عادة صعبة التكوين من الكيتونات بهذه الطريقة ولا توجد أمثلة عديدة في هذا الصدد . وتفاعل الأسيتون مع الكحولات واحد من الأمثلة النادرة للتفاعلات من هذا النوع .

$$CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}CH_3 + 2CH_3OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OCH_3$$

ويحدث التفاعل من خلال الإضافة الباحث عن النواة للكحول وتكون مركب يسمي ب الهمي اسيتال **Hemi acetal** أو الهمي كيتال (**Hemi ketal**) .

$$R\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{O}{||}}{C}} + :O\begin{matrix}\diagup R' \\ \diagdown H\end{matrix} \rightleftharpoons R-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{+}{O}}R' \rightleftharpoons R\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-OR'$$

(غير مستقر ولا يمكن فصله)

ان الهمي اسيتالات ذات السلسلة المفتوحة (لا حلقية) غير مستقرة ولكن أسيتالات الحلقية أكثر استقراراً .

$$HOCH_2CH_2CH_2\overset{\overset{\ddot{O}:}{||}}{C}H \rightleftharpoons \text{(حلقة: } CH_2-CH_2-CH_2-C(\ddot{O}-H)(H)-\ddot{O}-\text{)}$$

ونلاحظ هنا ان مجموعتي الكربونيل والهيدروكسيل هما في نفس المركب وهو حلقة خماسية مستقرة (بدون هذا الترتيب لا تتكون مركبات همي أسيتال حلقية) لذلك نجد أن معظم السكريات المختزلة موجودة بصورة رئيسية بشكل همي أسيتال حلقـــي أصلاً .

فإذا امرر في محلول الديهايد في كحول غاز كلوريد الهيدروجين فإن الهمـــي أســـيتال المتكون أولاً يتفاعل مع جزيئة أخري من الكحول ويتكون الأسيتال . وكما يلاحظ من معادلة تكوين الأسيتال . ان الأسيتال يحتوي علي مجموعتي (OR^-) مرتبطتين بذرة الكربون المركزية (CH) .

وتتضمن ميكانيكية تكوين الأسيتال – بالإضافة الي خطوات تكوين الهمي أسيتال – لفظ جزيئة ماء يحفزه بالحامض ومن ثم إضافة الجزيئة الثانية للكحول .

$$\mathrm{(R)(H)C{=}O} \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{(R)(H)C{=}OH} \overset{R'OH}{\rightleftharpoons} \mathrm{(R)(H)C(OH)(OR)} \rightleftharpoons \mathrm{(R)(H)C(OH)(OR')}$$

(تكوين همي أسيتال بالتحفيز الحامض)

$$\mathrm{(R)(H)C(\ddot{O}{-}H)(\ddot{O}{-}R)} \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{(R)(H)C(\overset{H}{\overset{|}{\ddot{O}}}{-}H)(\ddot{O}{-}H)} \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} \mathrm{(R)(H)C{=}\overset{+}{\ddot{O}}{-}R'}$$

(الإزالة المحفزة لجزيئة ماء)

$$\mathrm{(R)(H)C{=}O{-}R'} \rightleftharpoons \mathrm{(R)(H)C(\overset{H}{\overset{|}{O}}R')(OR')} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{(R)(H)C(\ddot{O}{-}R')(\ddot{O}{-}R')}$$

أسيتـــــال

وبما أن هذه التفاعلات عكسية فإن الأسيتال يمكن أن يتحلل في الوسط المائي بوجـــود المحفز الي الألدهايد والكحول .

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} OR' \\ OR' \end{matrix} + H_2O \xrightleftharpoons{H^+} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-H + 2R'OH$$

<u>جــ- إضافة مشتقات الأمونيا :-</u>

تتفاعل الألديهيدات والكيتونات مع الأمونيـــا ومشـــتقاته وحســـب الخطـــوات الموضحة أدناه .

$$-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{N}-H \quad \rangle C=\ddot{O}: \rightleftharpoons -\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{N^+}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}:^- \rightleftharpoons -\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{..}{N}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}-H$$

$$\downarrow\uparrow \; -H_2O$$

$$-\ddot{N}=C\langle$$

Emine امين

وتتفاعل الألديهيدات مع الأمينات المعوضة بطريقة مماثلة مكونة أمينات معوضة – أو ما يسمي بقواعد شيف (**Schiff bases**)

$$R\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}H + R'NH_2 \rightleftharpoons RCH=NR' + H_2O$$

ونطلق علي مثل هذه التفاعلات حيث تتحد جزيئات مركبين لتكوين مادة جديدة واحـــدة – بعد فقد جزيئة ماء – بتفاعلات التكثـــف (**Condensation reactions**) ومـــن مشتقات الأمونيا :

الصيغة العامة	H_2N-X
هيدروكسيل أمين	H_2N-OH
هيدرازين	H_2N-NH_2
فنيل هيدرازين	$H_2N-NH-C_6H_5$
4.2 – ثنائي نترو فينيل هيدرازين	$H_2N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$
سيمي كاربازايد	$H_2N-NH-C(=O)-NH_2$

تفاعـــلات التكثيـــف :

ان نواتج تفاعل هذه المشتقات السابقة مع الألديهيدات والكيتونـــات مركبـــات ثابتة ومتبلورة .

أ – تفاعلات مركبات الكاربونيل مع هيدروكسيل أمين (مشتق الأوكزيم) Oxime :-

$$>C=O + H_2N-OH \longrightarrow >C=N-OH + H_2O$$

$$C_5H_8{=}O + H_2NOH \longrightarrow C_5H_8{=}NOH$$

$$CH_3(H)C=O + H_2NOH \xrightarrow[\text{ضعيفة}]{\text{قاعدة}} CH_3(H)C=NOH$$

2- مع الهيدرازين (مشتق الهيدرازون) :

$$>C=O + H_2NNH_2 \longrightarrow >C=NNH_2 + H_2O$$

Hydrazone هيدرازون

$$\underset{CH_3CH_2}{\overset{C_6H_5}{>}}C=O + H_2NNH_2 \xrightarrow{\text{حرارة}} \underset{CH_3CH_2}{\overset{C_6H_5}{>}}C=NNH_2 + H_2O$$

أسيتون

$$\underset{H}{\overset{C_6H_5}{>}}C=O + H_2NNH_2 \longrightarrow \underset{H}{\overset{C_6H_5}{>}}C=NNH_2$$

بنزالديهايد

3- مع فينيل هيدرازين (مشتق فينيل هيدرازين) :

$$>C=O + H_2NNHC_6H_5 \longrightarrow >C=NNHC_6H_5 + H_2O$$

فينيل هيدرازون

$$\underset{CH_3}{\overset{C_6H_5}{>}}C=O + H_2NNHC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} \underset{CH_3}{\overset{C_6H_5}{>}}C=NNHC_6H_5 + H_2O$$

$$\underset{H}{\overset{CH_3CH_2}{>}}C=O + H_2NNHC_6H_5 \longrightarrow \underset{H}{\overset{CH_3CH_2}{>}}C=NNHC_6H_5 + H_2O$$

بروبيونالديهايد

4- مع 4.2 – ثنائي نترو فنيل هيدرازين :

$$>C=O + H_2NNH-C_6H_3(NO_2)-NO_2 \longrightarrow >C=NNH-C_6H_3(NO_2)-NO_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}>C=O + H_2NN(H)-C_6H_3(NO_2)-NO_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}>C=NN(H)-C_6H_3(NO_2)-NO_2$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}>C=O + H_2NN(H)-C_6H_3(NO_2)-NO_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}>C=NN(H)-C_6H_3(NO_2)-NO_2 + H_2O$$

5- مع سيمي كاربازايد (مشتق سيمي كاربازون)

$$>C=O + H_2NNH\overset{O}{\overset{||}{C}}NH_2 \longrightarrow >C=NNH\overset{O}{\overset{||}{C}}NH_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}>C=O + NH_2NH\overset{O}{\overset{||}{C}}NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}>C=NNH\overset{O}{\overset{||}{C}}NH_2$$

$$C_6H_{10}=O + H_2NNH\overset{O}{\overset{||}{C}}NH_2 \longrightarrow C_6H_{10}=NNH\overset{O}{\overset{||}{C}}NH_2 + H_2O$$

سايكلوهكسان سمي كاربوازون سايكلوهكسان

د- إضافة كاشف جرينيارد والكواشف الفلزية العضوية الأخري :

ان فلز المغنسيوم يكون رابطة مع كربـــون الهاليـــد (C – Mg) وأن هـــذه الرابطة مستقطبة بإتجاه الكربون ($C^{\delta-}$ - $Mg^{\delta+}$) وبذلك نجد أن كواشف جرينيارد – كذلك جميع المركبات الفلزية العضوية – تتفاعل بسرعة مع مجاميع الكربونيل حيـــث يضاف الجزء السالب من الكاشف (الكربونيل) الي الطرف الموجب مـــن مجموعـــة الكربونيل (كربون الكاربونيل) .

$$\overset{\delta-}{>C} = \overset{\delta+}{O} + \overset{\delta-}{R} - \overset{\delta+}{MgX} \longrightarrow \;\; >\underset{\underset{R}{|}}{C} - OMgX$$

وبإضافة مصدر للبروتون (الماء ، الكحول ، الأمونيا ، أو حامض) يتحرر الكحول .

$$>\underset{\underset{R}{|}}{C} \text{-----} OMgX \longrightarrow \;\; >\underset{\underset{R}{|}}{C} \text{-----} OH$$

1- تفاعل الألديهيدات مع الكاشف :

$$C_6H_5MgBr + \underset{H}{\overset{H}{>}}C{=}O \longrightarrow C_6H_5CH_2OMgBr \longrightarrow C_6H_5CH_2OH$$

فورمالديهايد

كحول أولي (1)

ومن الألديهيدات نحصل علي كحولات ثانوية .

$$CH_3CH_2MgBr + \underset{H}{\overset{CH_3}{>}}C{=}O \rightarrow CH_3CH_2\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\text{-}OMgBr \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

3- مثيل – 2- بيوتانول

(كحول ثانوي (2)

أما مع الكيتونات فإننا نحصل علي كحولات ثالثية .

$$CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr + (CH_3)_2C=O \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-OMgBr$$

$$\downarrow$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2C(CH_3)(OH)-CH_3$$

2- تفاعلات إضافة أيونات الأسيتالايد (Acetylide ion) :-

لقد بينا أن أيونات الأسيتالايد يسلك ككواشف قاعدية (الباحثة عن النواة) في تفاعلات التعويض SN_2 وتتفاعل مع الألديهيدات والكيتونات حيث تضاف الي مجموعة الكربونيل .

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH + HC\equiv\overset{-}{C}\overset{+}{Na} \xrightarrow{NH_3} CH_3CH_2\underset{C\equiv CH}{\overset{OH}{C}}CH_3$$

3- تفاعلات إضافة ألكيلات الليثيوم :-

تشبه هذه التفاعلات تفاعلات كاشف كرينيا رد مع الألديهيدات والكيتونات

$$R:Li + \rangle C=O \longrightarrow R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OLi \xrightarrow{H_2O} R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=O + CH_3Li \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH$$

4- تفاعل ريفورماسكي :-

تتضمن هذه التفاعلات المشابهة في الأساس لتفاعلات كاشف جرينيارد إضافة كواشف الزنك العضوية ويكون أسترات بتياهيدروكسي . ويتضمن التفاعل معاملة الألديهيدات والكيتونات مع أسترات ألفا برومو بوجود فلز الزنك .

$$\rangle C=O + Br\underset{|}{\overset{|^{\alpha}}{C}}CO_2R \xrightarrow[\text{بنزين}]{Zn} -\underset{|}{\overset{OZn}{\underset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{|^{\alpha}}{C}}-CO_2R$$

$$\downarrow$$

$$-\underset{|}{\overset{HO}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-CO_2R$$

ان فعالية كاشف الزنك العضوي هي أقل من فعالية كاشف كرينيارد لذلك فإنه لا يضاف الي مجموعة الأستر .

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}H + BrCH_2CO_2CH_3 \xrightarrow[H_2O]{Zn} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{HO}{|}}{C}HCO_2CH_3$$

هـ- إضافة سيانيد الهيدروجين (HCN) :-

تضاف معظم الحوامض الي مجموعة الكربونيل الا أن المركبات الناتجة ليست ثابتة فمثلاً أن حالة الإتزان مع حامض الهيدروكلوريك يميل الي الجانب الأيسر ولا يمكن فصل ناتج الإضافة هذا .

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C = O + HCl \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}CH_3$$

أما مع **HCN** فيمكن أن يضاف الي مركبات الكربونيل ويكون الناتج مركباً مستقراً ويعرف بسيانوهيدرين (**Cyanohydrin**)

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C = O + HCN \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} OH \\ CH \end{matrix}$$

سيانوهيدرين الأسيتون

ولسمية **HCN** العالية فإن إستعمال الحامض مباشرة نادراً جداً . والطريقة الأكثر إتباعاً هو تحضير **HCN** آنيا في محلول التفاعل وذلك بإضافة حامض الكبريتيك الي مزيج من مركب الكربونيل وسيانيد البوتاسيوم أو الصوديوم .

$$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}H + KCN \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2\overset{\overset{CN}{|}}{C}HOH$$

و- إضافة بيروكبريتيت الصوديوم ($NaHSO_3$) :-

يضاف بيركبريتيت الصوديوم الي مجموعة الكربونيل بطريقة مشابهة لإضافة HCN .

$$>C=O + \overset{+}{Na}\,\overset{-}{SO_3H} \rightleftharpoons -\underset{|}{\overset{\overset{-\quad +}{O\ Na}}{\overset{|}{C}}}-SO_3H \longrightarrow -\overset{\overset{OH}{|}}{C}-SO_3Na$$

ناتج إضافة البيروكبريت غالباً ما تكون بلورية .

ز- تفاعل إضافة الفوسفوران = أيلدات (YLIDES) : تفاعل فيتك :-

تتفاعل الألديهيدات والكيتونات مع أيليدات الفوسفور معطية الكينات .

$$\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>C=O + \begin{matrix}R'' \\ R'''\end{matrix}\!\!>C=P(C_6H_5)_3 \longrightarrow \begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>C=C\!\!<\begin{matrix}R'' \\ R'''\end{matrix} + O{=}P(C_6H_5)_3$$

$$\updownarrow$$

$$\begin{matrix}R'' \\ R'''\end{matrix}\!\!>\ddot{C}-\overset{+}{P}(C_6H_5)_3$$

ويسمي هذا التفاعل بتفاعل فيتك . ويعتبر من التفاعلات المهمة في تحضير الألكينات . وتحضر الأيلدات بسهولة من ثالث فنيل فوسفين وهاليدات الألكيل حيث يتكون ملح الفوسفونيوم أولاً :-

$$(C_6H_5)_3P: + CHBr \xrightarrow{C_6H_5} (C_6H_5)_3P^+ - CH_3Br^-$$

ويمكن أن يزال أحد ذرات الهيدروجين المرتبطة بكربون الألكيل بواسطة قاعدة قوية مثل بيوتيل الليثيوم ويتكون الأيلد أو ما ما يسمي بالفوسفوران .

$$(C_6H_5)_3P^+ - CH_3 + :\bar{C}H_2SOCH_3 \xrightarrow{CH_3SOCH_3} (C_6H_5)_3P = CH_2$$
$$Br^- \quad Na^+ \quad + CH_3SOCH_3 + NaBr$$

فوسفوران = أيلد

أدناه مثال علي تفاعل فيتك :

$$\text{cyclohexanone}=\ddot{O}: + :\bar{C}H_2 - P^+(C_6H_5)_3 \updownarrow CH_2 = P(C_6H_5)_3$$

$$\text{cyclohexane}(-\ddot{O}:^-)-CH_2-P^+(C_6H_5)_3$$

$$\downarrow$$

$$\text{cyclohexane}(-O:)-CH_2-P(C_6H_5)_3 \longrightarrow \text{cyclohexane}=CH_2 + O = (C_6H_5)_3$$

ان الألكين الناتج غالباً ما يكون مزيجاً من الأيزومرين – سس وترانس – ويعتمد ذلك بالطبع فيما إذا كان ترتيب المجاميع في مركب الكاربونيل أو الفوسفوران يسمح بتكوين أيزومرات هندسية .

$$(C_6H_5)_3 P = CHCH_3 + CH_3\overset{\|}{C}H$$

سس

$$\begin{matrix} CH_3 & & & & CH_3 \\ & \diagdown & C = C & \diagup & \\ H & \diagup & & \diagdown & H \end{matrix}$$

+

ترانس

$$\begin{matrix} CH_3 & & & & CH_3 \\ & \diagdown & C = C & \diagup & \\ H & \diagup & & \diagdown & CH_3 \end{matrix}$$

وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \rangle C = O: + \begin{matrix} R'' \\ R''' \end{matrix} \rangle :C - P^+ (C_6H_5)_3 \rightleftharpoons \acute{R} - \underset{:\ddot{O}:}{\overset{R}{C}} - \underset{P(C_6H_5)_3}{\overset{R''}{C}} - R'''$$

$$\updownarrow$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \rangle C = P(C_6H_5)_3$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \rangle C = C \langle \begin{matrix} R'' \\ R''' \end{matrix} \quad + \quad :\underset{\cdot\cdot}{O} = P(C_6H_5)_3 \longleftarrow \acute{R} - \underset{:O:}{\overset{R}{C}} - \underset{P(C_6H_5)_3}{\overset{R''}{C}} - R'''$$

أيون الأينولات (Enolateion) : فاعلية الكربون – α :-

عند شرحنا لتفاعلات إضافة الماء الي الألكاينات تطرقنا الي نظام أسميناه بـــ شكلي الأينول – الكيتو . وقد شرحنا أيضاً سبب عدم إستقرارية الشكل الأينولي وتحوله السريع الي الشكل الأكثر استقراراً (ثابتاً) السكيتوني :

$$\underset{\text{أ}}{- \overset{:\ddot{O}}{\overset{\|}{C}} - CHR} \longleftrightarrow \underset{\text{ب}}{- \overset{:\ddot{O}:}{\overset{|}{C}} = CHR}$$

ان الأكسجين هو أكثر سالبية كهربائية من الكربون لذلك تزاح الكثافة الالكترونية نحو الأوكسجين . ويتضح من الشكل الكيتوني أن لذرات الهيدروجين – α المرتبطة بـــذرة الكربون ألفا خاصية حامضية غير عادية

$$R - \overset{:\ddot{O}}{\overset{\|}{C}} - \underset{H}{\overset{|\ \alpha}{C}} - \underset{H}{\overset{|\ \beta}{C}} -$$

وترجع حامضية ذرات الهيدروجين ألفا الي الإستقرار الرزوناتي للكربانيون الناتج من استخلاص البروتون ألفا من قبل القاعدة .

$$B \quad -\overset{H_\alpha}{\underset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}- \rightleftharpoons -\underset{|}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}- \longleftrightarrow -\underset{|}{C}=\overset{O}{\overset{|}{C}}-$$

(أ) (ب)

$$[-\underset{|}{\overset{\delta-}{C}}\overset{-}{=}\overset{\delta-\,O}{\overset{\|}{C}}- \quad \text{او} \quad -C\overset{-}{=}\overset{O}{\overset{|\ominus|}{C}}-]$$

(د) (جـ)

ونلاحظ ان الشحنة السالبة في أحد التركيبين الواهبين تقع علي الكربون – الفـا (أ) وفي التركيب الثاني علي ذرة الأكسجين (ب) . والأخير أكثر هبة الي الهجين مـن التركيب الأول . حيث أن الأيون السالب الفعلي (الهجين المشـتق لا يمثلـه أي مـن التركيبين المذكورين (أ و ب) . ويمكن تمثيله بتركيب يحمل فيه كل مـن الكربـون والأكسجين جزء من الشحنة السالبة كما مبين في (ج) و (د) .

تفاعلات الإضافة الذاتية : تكاثف الدول : (Aldol Condensation)

عند معاملة اسيتالدهايد مع محلول هيدروكسيد الصوديوم ، تتكاثف جـزيئيتين منه ويتكون 3– هيدروكسي بيوتنال بمنتوج 50 % ويسمي هذا التفاعل بتكاثف الدول وذلك لإحتواء الناتج المتكون عهلي مجموعة ألديهايد ومجموعة هيدروكسيل .

$$2CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \longrightarrow CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

ان هذا التفاعل عام للألديهيدات التي تحتوي علي ذرة هيدروجين ألفا . وعند تسـخين الناتج لفترة من الزمن يلفظ مجموعة الهيدروكسيل – بيتا (β) مع ذرة هيدروجين ألفا في الغالب بشكل جزيئة ماء . ونحصل علي ألديهايد ألفا – بيتا غير مشبع .

$$HO^{:} + \underset{\beta}{CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{CH}} - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\alpha}{CH}} - \overset{\overset{O}{\|}}{CH} \xrightarrow{-H_2O} CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{CH} - CH - \overset{\overset{O}{\|}}{CH} \xrightarrow{\cdot OH} CH_3CH{=}CH\overset{\overset{O}{\|}}{CH}$$

ويمكن وصف الميكانيكية المقترحة لتكاثف الدول بالخطوات التالية :

1- تسحب القاعدة البروتون من ذرة الكربون ألفا من جزيئة الألداهيـد ويتكـون كربونيل أو أيون أينولات .

$$HO^- \quad \underset{H}{>}C - C\overset{O}{\lessgtr} \longrightarrow\ >\overset{\delta-}{C} \cdots C \overset{O^{\delta-}}{\lessgtr} \rightleftharpoons\ >C = C\overset{OH}{\lessgtr}$$

$$+ H_2O$$

2- يسلك أيون الأينولات ككاشف باحث عن النواة فيهاجم ذرة كربون مجموعـة الكربونيل لجزيئة أسيتالديهايد أخري معطياً الكوكسيد .

$$CH_3\overset{\overset{:\ddot{O}}{\|}}{CH} + :CH_2 - \overset{\overset{\ddot{O}:}{\|}}{CH} \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{:\ddot{O}:}{|}}{CH}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{CH}$$

3- يتقبل أيون الألكوكسيد الناتج بروتوناً من المحيط المائي ويتكون الألدول .

$$CH_3\overset{\overset{:\ddot{O}:}{|}}{CH}CH_2\overset{\overset{\ddot{O}:}{\|}}{CH} + HOH \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{CH}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{CH} + :\ddot{\underset{..}{O}}H$$

ويتضح من هذه الخطوات أن هذا التفاعل لا يختلف في الحقيقة عن تفاعلات الإضافة الباحثة عن النواة الي مجموعة الكربونيل وبنفس الطريقة يتفاعل كيتونات في الوسط القاعدي كما في تكاثف الأسيتون الا ان هذه التفاعلات تكون أبطئ .

$$2CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow{OH^-} CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$$

وبما أن التكاثف الذاتي للكيتونات يكون بطيئاً فمن الممكن أن تتم تكاثف الألدول بين ألديهايد لا يحتوي علي هيدروجين -α مثل بنزالديهايد $C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$ وكيتون مثل الأسيتون ونحصل علي تفاعل تكاثف مختلط يلفظ جزيئة ماء في الحال ليعطي كيتوناً ألفا – بيتا غير مشبع .

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 + C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}H \longrightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH=CH-C_6H_5$$

تفاعل كانيزارو : (Cannizzaro)

تخضع الألديهيدات التي لا تحتوي علي هيدروجين -α لتفاعل كانيزارو تحت تأثير محلول قاعدي مركز ويكون الناتج كحولاً مع الملح حامض كربوكسيلي .

$$C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C} \xrightarrow{KOH} C_6H_5CH_2OH + C_6H_5CO_2K$$

$$(CH_3)_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2OH + (CH_3)_3CCO_2^-.K^+$$

ويظهر من التفاعل ان احدي جزيئات الألديهايد قد تحولت الي كحول والجزيئة الأخري الي حامض كربوكسيلي . ويمكن اعتبار ميكانيكية تفاعل كانيزارو تفاعـل أكسـدة – اختزال ، حيث تسلك جزيئة الديهايد واحدة كمادة مؤكسدة وأخري كمادة مختزلة فـي نفس الوقت كما مبينة في الخطوات التالية .

1- يثار التفاعل بمهاجمة أيون الهيدروكسيل لمجموعة كاربونيل جزيئة ألأديهايد

$$HO^- \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>C=O \longrightarrow HO-C\!\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} - O^\ominus$$

2- ان أيون الهيدريد المزاح من الجزيئة يهاجم مجموعة كربونيل جزيئة الديهايـد أخري .

$$H_5C_6-\underset{\underset{HO}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{C}}-H + \overset{\overset{O}{\|}}{C}\!\!<\!\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{حامض}}{C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH} + \underset{\text{قاعدة}}{H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{C}}-C_6H_5}$$

$$\underset{\text{ملح الحامض الكاربوكسيلي}}{C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-} + \underset{\text{كحول}}{C_6H_5CH_2OH}$$

هلجنـــة الألديهايـــدات والكيتونـــات :

يمكن هلجنة الكيتونات والألديهيدات بواسطة التحفيز القاعـدي أو الحامضـي ويحدث التفاعل مع الكلور والبـروم أو اليـود حيـث يحـل الهـالوجين محـل ذرة الهيدروجين -α .

$$-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{|}{C}}-\overset{\overset{O}{||}}{C}-+X_2 \xrightarrow[\text{أو قاعدة}]{\text{حمض}} -\overset{\overset{X}{|}}{\underset{|}{C}}-\overset{\overset{O}{||}}{C}-+HX$$

ويمكن تفسير كيفية حدوث تفاعل التعويض هذا بقابلية الألدهيدات والكيتونـات علـى تكوين الأينولات .

أ- بواسطة التحفيز الحامضي :

$$-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{|}{C}}-\overset{\overset{O}{||}}{\underset{|}{C}} + H:B \underset{}{\overset{\text{سريع}}{\rightleftharpoons}} -\overset{\overset{H}{|}}{\underset{|}{C}}-\overset{\overset{OH}{||}}{\underset{|}{C}} \overset{\text{بطيء}}{\rightleftharpoons} >C=C<^{OH} + H:B$$

$$X-X + >C=C<^{O-H} \overset{\text{سريع}}{\rightleftharpoons} -\overset{\overset{X}{|}}{\underset{|}{C}}-C\!\!<^{\!\!/\!/O} + HX$$

ب- بواسطة التحفيز القاعدي :

$$-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{|}{C}}-\overset{\overset{O}{||}}{\underset{|}{C}} + B:^- \overset{\text{بطيء}}{\rightleftharpoons} \overset{\delta-}{>}C-C<^{O^{\delta-}} \overset{\text{سريع}}{\rightleftharpoons} >C=C<^{OH} + B:H$$

$$X-X + -\overset{|}{C}=C\overset{OH}{\lessdot} \xrightarrow{\text{سريع}} -\underset{|}{\overset{X}{\overset{|}{C}}}-C\overset{O}{\lessdot} + X^-$$

$$C_6H_5C{=}O + Cl_2 \quad -SP^2 \longrightarrow \text{(o-Cl)}C_6H_4C{=}O + HCl$$

<u>**تفاعل الهالوفورم :-**</u>

وتخضع كيتونات المثيل $R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3$ للهلجنة المحفزة بالقواعد وتنتج كيتونات ثلاثية الهالوجين (لأن إدخال ذرة هالوجين على كربون المثيل يجعل ذرات الهيدروجين الباقية أكثر حامضية وأسهل تعويضاً بالهالوجين) .

$$R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-H + 3X_2 \xrightarrow{\text{قاعدة}} R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-\underset{X}{\underset{|}{\overset{X}{\overset{|}{C}}}}-X + 3X^-$$

ولا يمكن فصل هذا الناتج وذلك للإستقطاب العالي للرابطة بين ذرة الكربون المحتوي على ذرات الهالوجين وذرة الكربونيل . اذ يصبح مركزاً بالشحنة الموجبة مما يجعل هذا المركب حساساً للقواعد ويتفاعل بمجرد تكونه مع أيون الهيدروكسيد مكوناً ملح كاربوكسيلي والميثان الثلاثي الهالوجين (الهالوفورم) .

بمجرد تكونه مع أيون الهيدروكسيد مكوناً ملح حامض كربوكسيلي والميثان الثلاثي الهالوجين (الهالوفورم) .

$$R\overset{O}{\overset{||}{C}}CX_3 + OH \longrightarrow R\overset{O}{\overset{||}{C}}-O + HCX_3$$

ويسمي هذا التفاعل بصورة مجتمعة تفاعل هالوفورم (**haloform reaction**) وتتم التحولات حسب الميكانيكية التالية .

<u>أولاً :-</u>

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-X + OH \rightleftharpoons R-\underset{\underset{HO}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{C}}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-X$$

<u>ثانياً :-</u>

$$R-\underset{\underset{HO}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{C}}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-X \rightleftharpoons R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\diagdown_{O-H} + :\underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-X$$

<u>ثالثاً</u> : تعادل القاعدة مع الحامض

$$\Updownarrow$$

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\diagdown_{O} + H-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-X$$

ومن بين مركبات الهالوفورم يستعمل ثالث يوديد الميثان (يودوفورم) – مادة صفراء بلورية – في الكشف الوصفي عن المثيل كيتون أو المثيل كاربينول $R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ ان سبب تفاعل مركبات المثيل كاربينول بنفس الطريقة لأن اليود في محلول هيدروكسيدي يكون عاملاً مؤكسداً قوياً يقوم بأكسدة الكحول أولاً الي كيتون .

$$I_2 + NaOH \rightleftharpoons \underset{\text{هايبويوديت (مادة مؤكسدة)}}{NaOI} + NaI$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3I_2 + 3OH^- \longrightarrow -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl_3 + 3I + 3H_2O$$

إن محاليل الهايبوهيلايتات مثل NaOCl أو $Ca(OCl)_2$ الذي يستعمل في قصــر الملابس هي محاليل مؤكسدة قوية .

تفاعـــلات الإختـــــــزال :-

أ- الهدرجة المحفزة :-

يمكن اختزال الألديهيدات والكيتونات بوجود عامل مساعد – فلز بواسطة غاز الهيدروجين . وهذا النوع من التفاعل سهل تطبيقه وغالباً ما تحصل الإضافة بدون أي صعوبات الا أن المشكلة الوحيدة في تطبيق هذه التفاعلات هي استعمال عوامل محفزة باهظة الثمن وإحتمال اختزال جميع المجاميع الفعالة غير المشبعة في المركب أيضـــاً (مثل C=C و $-C\equiv C-$ و NO_2 , $C\equiv N$ ... الخ) .

$$\text{(cyclohexenyl)}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow{H_2/Ni} \text{(cyclohexyl)}-\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

مجموعة كاربونيل

تم اختزال المجموعتين الفعاليتين

ب- الاختزال بواسطة هيدريدات الفلزات :-

تختزل الألديهيدات والكنونات الي الكحولات الأولية أو الثانوية المقابلة بواسطة هيدريدات الفلزات .

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{(H)} R-CH_2OH$$

(1) كحول اولي

$$R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-\acute{R} \xrightarrow{(H)} R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\acute{R}$$ (2) كحول ثانوي

ومن الهيدرات المستعملة بصورة واسعة ، هيدريد الليثيوم الألمونيوم ($LiAlH_4$) وهو كاشف مختزل قوي وله أيضاً القدرة علي اختزال مجاميع فعالـــة أخـــري (خاصـــة المجـــاميع الفعالـــة غيـــر المشـــبعة المحتويـــة علـــي الأكســـجين أو النتروجين $-NO_2 , -C\equiv N , R-\overset{\overset{O}{||}}{C}NH_2$.

أما بوروهيدريد الصوديوم ($NaBH_4$) فهو كاشف أكثر انتقالية في اختزال المجاميع الفعالة من ($LiAlH_4$) وذلك بسبب فعاليته المنخفضة . ومن المجاميع الفعالة غيـــر المشبعة فإن بوروهيدريد الصوديوم يختزل الألديهيدات والكيتونـــات فقـــط . ويمكـــن استعماله في اختزال مجموعة كربونيل الألديهايد أو الكيتون بصورة انتقالية دون التأثير علي المجاميع الأخري الموجودة في الجزيئة .

$$CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}CH_2CO_2CH_2CH_3 \xrightarrow[CH_3OH]{NaBH_4} CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCH_2CO_2CH_2CH_3$$

لم تتأثر مجموعة الكربوكسيل بالكاشف

__جـــ- اختزال كلمنسن (Clemmenson Reductisn) :-__

يعتبر تفاعل اختزال كلمنسن طريقة مفيدة في تحويـــل مجموعـــة الكربونيـــل ($-C=O$) الي مجموعة مثيلـــين (CH_2) بواســـطة الزنـــك المملغـــم وحـــامض الهيدروكلوريك المركز .

$$\underset{\text{RCH}}{\overset{\text{O}}{\|}} + Zn/Hg + HCl \longrightarrow RCH_2-H$$

$$-\overset{\text{O}}{\overset{\|}{C}}- + Zn/Hg + HCl \longrightarrow -\underset{H}{\overset{H}{C}}-$$

مجموعة كاربونيل مجموعة مثيلين

ويتم التفاعل بتسخين الألديهيدات أو الكيتون مع الزنك المملغم والحامض المركز في درجات الغليان حيث يختزل مركب الكربونيل علي سطح الزنك .

$$C_6H_5\overset{\text{O}}{\overset{\|}{C}}CH_3 \longrightarrow C_6H_5\,CH_2CH_3$$

د- اختزال وولف – كشنر (Wolf – Kishner raction) :-

عند تسخين الهيدرازون لمركب الكربونيل في درجات حرارة عالية مع قاعدة فإن الهيدرازون يفقد جزيئة نتروجين ويتحول الي الهيدروكربون . وتجري هذه التفاعلات غالباً بتسخين الكيتون أو الألديهايد مع الهيدرازين المائي وهيدروكسيد الصوديوم في مذيب درجة غليانة عالية مثل ثنائي اثيلين جلايكول (درجة غليانه 245 م) .

$$>C=O + H_2N-NH_2 \xrightarrow[\text{حرارة}]{\text{قاعدة}} [\ >C=N-NH_2\ ] + H_2O$$

$$\downarrow \text{هيدرازون (لا يفصل)}$$

$$>CH_2 + N_2$$

ويتم التفاعل كما موضح في خطوات الميكانيكية التالية :

بعد تفاعل مركب الكربونيل مع الهيدرازين وتكون الهيدرازون .

1- يكون الهيدرازون بوجود القاعدة في حالة توازن مع شبه (أيزومرن) أزو . (**Azo** – يحتوي هذا المركب علي رابطة **- N = N -** مزدوجة)

$$\underset{|}{-C} = O + H_2N - NH_2 \rightleftharpoons \underset{|}{-C} = N - NH_2 + H_2O$$

2- وبوجود القاعدة يتحول الأيزومر آزو الي أيون سالب (أنايون) ثم يفقـد جزيئـة نتروجين ويتكون أيون الكيل سالب الكاربانيون المقابل

$$\underset{|}{-C} = N - NH_2 \underset{H_2O}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{|}{-C} = N - \overset{-}{N}H \longleftrightarrow \underset{|}{-C} - N = NH \underset{OH^-}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}}$$

$$\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{-C}}} - N = N - H \underset{H_2O}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{-C}}} - N = N \xrightarrow{-N_2}$$

3- ان الكاربانيون المتكون يكون غير مستقر ويكتسب بروتوناً بسرعة من المذيب .

$$\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{-C}}}: \xrightarrow{H_2O} \underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{-C}}} - H + OH$$

مثـــــال :-

$$C_6H_5 - \overset{O}{\overset{||}{C}}CH_2CH_3 + H_2NNH_2 \xrightarrow{NaOH} C_6H_5 - CH_2CH_2CH_3$$

التفاعــلات الخاصــة بالألديهيــدات :-

تفاعلات الأكسدة :

هناك تفاعلات خاصة بالألديهيدات تتعلق بوجود ذرة الهيــدروجين المرتبطــة بمجموعة الكربونيل . وتعتبر الألديهيدات مواد مختزلة قوية لذلك فإنها تتأكسد بسهولة . فالألديهيدات تختزل محلول فهلنج (**Fehling**) (محلول قاعدي يحتوي علي معقد طرطرات النحاس) الي أكسيد النحاســوز الأحمــر . وتختــزل كاشــف طولــوين (**Tollen**) [محلول نترات الفضة النوشادرية] الي فلز الفضة .

$$R-\overset{\|}{C}-H + Ag(NH_3)_2^+ \xrightarrow{NH_3} R-\overset{\|}{C}-O + Ag\downarrow$$

ويلاحظ مــن المعادلــة أن الفضــة قــد اختزلــت مــن حالــة Ag^+ فــي مركــب $Ag(NH_3)_2^+$ الي فلز الفضة . وتترسب الفضــة علــي جــدار أنبوبــة الأختبــار بشــكل مــرآة . وكاشــف طــولين لا يســتجيب للكيتونــات لــذلك يســتعمل هذا التفاعل للتميز بين الألديهيدات والكيتونات (عدا كيتونات – α – هيدروكسيل

$$(R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{|}{C}}-$$

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{OH}{|}}{C}H\acute{R} + Ag(NH_3)_2^+ \xrightarrow{NH_3} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\acute{R} + Ag\downarrow$$

ويعطي اختبار موجب لأن الكحول يتأكسد الي كيتون بواسطة كاشف طولين)

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\acute{R} + Ag(NH_3)_2^+ \xrightarrow{NH_3} \text{لا تفاعل}$$

وتتأكسد الألديهيدات بسهولة الى أحماض كربوكسيلية بواحدة من العوامل المؤكسدة التالية :

1- ثنائي كرومات الصوديوم .

2- برمنجنات البوتاسيوم .

3- أكسيد الفضة (Ag_2O) .

4- ثالث أكسيد الكروم .

الأسئلــــة

1- اعط الأسماء النظامية لأشباه الألديهيدات والكيتونات التي صيغتها الجزيئية $C_8H_{10}O$. ما عدد أشباه الألديهيدات والكيتونات المتوقعة لمركب يحتوي علي حلقة بنزين وصيغته الجزيئية هي C_8H_8O ؟

2- لأي من المركبين من الأزواج التالية من المركبات درجة غليان أعلي ؟ علل إجابتك .

أ – بروبانال و 1- بروبانول

ب- 2- بنتانون و 2- بروبانول

جـ- بنتان وبنتانال

د- أسيتوفينون $C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$ و فينيل ايثانول ($C_6H_5CH_2CH_2OH$)

هـ- بنز ألديهايد وكحول البنزيلي .

3- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية : مستعيناً بطرق تمت مناقشتها

أ - $C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$

ب- $CH_3-C_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H$

د - سيكلوبنتانون (حلقة خماسية $=O$)

4- أ - وضح بمعادلات كيف يمكنك تحضير حامض اللاكتيك

$$(CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH)$$ مبتدأً من الأسيتالديهايد

ب - أي من الأشباه الفراغية لحامض اللاكتيك تتوقع أن تحصل من هذا التفاعل ؟

5- أكمل التفاعلات التالية :

أ $CH_3MgBr + CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} \quad \xrightarrow{H_2O}$

ب $\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_3CH}CHO + CH_3MgBr \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} \quad \xrightarrow{H_2O}$

جـ $CH_3MgBr + CH_2O \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} \quad \xrightarrow{H_2O}$

6- أكتب لاصيغ التركيبية لناتج تفاعل البروبانول مع كل من الكواشف التالية :-

أ- $NaBH_4$ في محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي .

ب-هيدروكسيد أمين .

جـ- محلول برمنجنات البوتاسيوم البارد المخفف .

د- Br_2 من حامض الخليك .

هـ- $Ag(NH_3)_2^+$

و- فنيل هيدرازين

ز- C_6H_5MgBr أولاً من ثم مع الماء .

7- أعط الصيغ التركيبية لكل من المركبات أ – د .

$$\text{(cyclohexanol, OH)} \xrightarrow[\text{أسيتون}]{H_2CrO_4} \underset{(\text{أ})}{(C_6H_{10}O)} \xrightarrow[H_2O]{CH_3MgI} \underset{(\text{ب})}{(C_7H_{14}O)}$$

$$\downarrow H^+/\Delta$$

$$\underset{(\text{د})}{(C_7H_{12}O_2)} \xleftarrow[Zn/H_2O]{O_3} \underset{(\text{ج})}{(C_7H_{12})}$$

8- في سلسلة التفاعلات أدناه توضيح لكيفية زيادة سلسلة الكربون في جزيئة الألديهايد . أكتب الصيغ التركيبية للمركبات الوسطية .

أ

$$CH_3CH_2\overset{\overset{\Large O}{||}}{C}H \longrightarrow \underset{(أ)}{C_7H_{14}O_3} \xrightarrow{H^+/\Delta} \underset{(ب)}{C_7H_{12}O_2}$$

ب

$$\downarrow H_2/P$$

جـ

$$CH_3(CH_2)_3\overset{\overset{\Large O}{||}}{C}H \longleftarrow \underset{(د)}{CrO_3} \longleftarrow \underset{(ج)}{C_7H_{14}O_2}$$

9- أذكر تفاعل كيميائي بسيط يمكنك بواسطته التمييز بين :

أ- بنزالديهايد وكحول البنزيلي .

ب- هكسنال وهكسان

جـ- 2- - هكسانول و 2- هكسانون

د- ثنائي أثيل ايثر وبنتال

هـ- سايكلوبنتانون و سايكلوبنتان

و- $CH_3-C_6H_4-\overset{\overset{O}{||}}{C}H$, $CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}-C_6H_5$

10- ضع الكواشف المناسبة في كل من التفاعلات التالية :

أ- $CH_3CH_2OH \xrightarrow{?} CH_3CHO$

ب-

$$C_6H_6 \xrightarrow[2.\ ?]{1.\ ?} C_6H_5\text{-}\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}HCH_2CH_3$$

جـ-

$$HC \equiv CH \xrightarrow{?} CH_3\overset{O}{\overset{||}{C}}CH_3$$

د-

$$CH_3\underset{Cl}{\underset{|}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}}-C_6H_5 \xrightarrow{?} CH_3\overset{O}{\overset{||}{C}}C_6H_5$$

هـ-

$$C_6H_5\text{-}CH = CH \xrightarrow[2.\ ?]{1.\ ?} C_6H_5\text{-}\overset{O}{\overset{||}{C}}HCH_2CH_3$$

الباب التاسع

الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها

الباب التاسع

" الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها "

" Carboxylic acids and its derivatives "

تتميز الأحماض الكربوكسيلية بوجود مجموعة الكربوكسيلية $\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ في جزيئاتها وتسمي أيضاً بالأحماض الدهنية لوجود بعضها في الدهون الطبيعة مثل حامض البالمتيك والنتياريك والصيغة العامة لهذه العائلة هي $C_nH_{2n}O_2$ أو بشكل أوضح $C_nH_{2n-1}\ CO_2H$ أو RCO_2H (حيث R يمثل مجموعة ألكيل) أو $ArCO_2H$ (حيث Ar يمثل مجموعة أريل) .

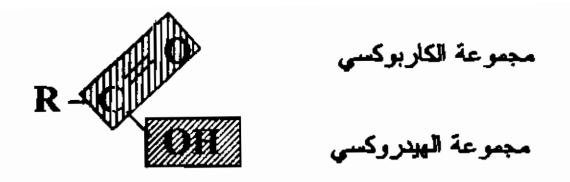
أمثلة :

CH_3CO_2H	$C_6H_5CO_2H$ (حلقة بنزين مرتبطة بـ CO_2H)	$CH_3CH(CH_3)CO_2H$
حامض الخليك	حامض البنزويك	حامض 2-مثيل بروبونيك

وتوضح مجموعة الكربوكسيل بإحدي الصيغ التالية :-

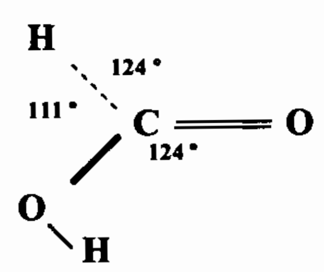
RCO_2H ,	$RCOOH$,	$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$,	$R:\overset{:O:}{\overset{\cdot\cdot}{C}}:\ddot{O}H$
صيغ مكثفة		صيغ كيكولة	صيغة لويس

وعند النظر لهذه نجد ان مجموعة الكربوكسيل من الناحية الشكلية تتكون من مجموعة كربونيل ومجموعة هيدروكسيل ويتوقع من ذلك أن تكون لهذه المركبات خواص مركبات الكربونيل بالإضافة الي خواص الكحولات . ولكن كما سنلاحظ فيما بعد أن هذا لا يمثل بشكل دقيق خواص مجموعة الكربوكسيل .



تركيب الأحماض الكربوكسيلية :-

تستعمل ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ثلاث مدارات مهجنة sp^2 للترابط مع أكسجين مجموعة الهيدروكسيل ، وأكسجين الكربوكسي (الكربونيل) والي ذرة هيدروجين أو الي مجموعة عضوية (ألكيل أو أريل) . أن هذه المدارات الثلاث تقع جميعها في مستوي واحد . أما أوربيتال P الباقي غير المهجن علي ذرة الكربون فإنه يكون رابطة π مع المدار P لأكسجين الكربوكسي . ان زوايا الروابط لحامض الفورميك مقاربة لزوايا الروابط التي تعملها مدارات sp^2 الثلاث



<u>التسميـــة : -</u>

يتم تسمية الأحماض الكربوكسيلية حسب نظام (IUPAC) بإضافة المقطع اللاحق (ويك) (Oic) الي أسم الألكان المقابل لأطول سلسلة مستمرة للحامض الكربوكسيلي تحتوي علي مجموعة الكربوكسيل (ان كتابة اسم المركب بالانجليزية يتطلب حذف الحرف e من اسم الألكان **alkane** وإضافة المقطع اللاحق (oic) . ترقم السلسلة بحيث يعطي ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل الرقم 1 دائماً وتطبق قواعد التسمية الأخري كما هي . ويسبق اسم المركب كلمة حامض كما هو متبع في تسمية الأحماض اللاعضوية حامض الهيدروكلوريك مثلاً :

$$\underset{5}{CH_3}\underset{4}{CH_2}\underset{3}{\underset{|}{\underset{CH_3}{CH}}}\underset{}{CH_2} - \overset{O}{\overset{||}{\underset{1}{C}}} - OH$$ حامض 3- مثيل بنتانويك

والجدول التالي يحتوي علي الأسماء الشائعة والأسماء النظامية (IUPAC) لـبعض الأحماض الكربوكسيلية .

اسماء وتراكيب بعض الأحماض الكربوكسيلية

اسم الحامـــض	الأسم الشائع للحامض	التركيب
حامض ميثانويك	حامض الفورميك	HCO_2H
حامض ايثانويك	حامض الأسيتيك	CH_3CO_2H
حامض بروبانويك	حامض البروبيك	$CH_3CH_2CO_2H$
حامض بيوتانويك	حامض بيوتريك	$CH_3(CH_2)_2CO_2H$
حامض بنتانويك	حامض فالاريك	$CH_3(CH_2)_3CO_2H$
حامض هكسانويك	حامض كابرويك	$CH_3(CH_2)_4CO_2H$
حامض هيبتانويك	حامض ايناتتك	$CH_3(CH_2)_5CO_2H$
حامض أوكسناتويك	حامض كابريلك	$CH_3(CH_2)_6CO_2H$
حامض نوناتويك	حامض بلاركونك	$CH_3(CH_2)_7CO_2H$
حامض ديكانويك	حامض كابريك	$CH_3(CH_2)_8CO_2H$
حامض دوديكانويك	حامض لوريك	$CH_3(CH_2)_{10}CO_2H$
حامض تترادیكانويك	حامض ميريستك	$CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$

وفيما يلي بعض الأمثلة الإضافية في التسمية وقد اخترنا بعض الأحماض الكربوكسيلية التي تحتوي علي مجاميع أخري فعالة أضافة لمجموعة الكربوكسيل

$$\underset{7}{CH_3}\underset{6}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}\underset{5}{CH_2}\underset{4}{CH_2}\underset{3}{CH_2}\underset{2}{\overset{OH}{\overset{|}{CH}}}\underset{1}{CO_2H}$$

حامض – 2- هيدروكسي -6-مثيل هبتانويك

$$\underset{\beta}{CH_3}\underset{\alpha}{\overset{Br}{\overset{|}{CH}}}CO_2H$$

حامض 2- برومو – بروبيونويك

أو حامض α – برومو بروبيونيك

وتسمي حلقة البنزين في مركب الأحماض الكربوكسيلية حسب أهميتها فإن كانت مجموعة معوضة في سلسلة كربون اليفاتية طويلة يعطي لها اسم جذر الفينيل أما اذا كانت مجموعة الكربوكسيل مرتبطة مباشرة بها فعندئذ يسمي الحامض مشتقاً لحامض البنزويك .

$C_6H_5CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CO_2H$

حامض – 4- مثيل – 5 مثيل نتانويك

$CH_3-C_6H_4-CO_2H$

حامض 4- مثيل بنزويك
او حامض بارا مثيل بنزويك

الخـــواص الفيزيائيـــة :

تعتبر الأحماض الكربوكسيلية مواد قطبية لجزيئاتها القابلية علي تكوين روابط هيدروجينية مع بعضها وكذلك مع جزيئات الماء .

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \,..\, H-O \searrow \\ \searrow O-H \,..\, O \nearrow\end{matrix}C-R$$

روابط هيدروجينية
جزيئات الحامض مع بعضها

$$R-C(=O)-O-H \ldots O(H)-H \ldots O=C(R)-OH$$

روابط هيدروجينية بين جزيئات الحامض وجزيئات الماء

لذلك فإن درجات غليان الأحماض الكربوكسيلية تكون أعلي من المتوقع بسبب الروابط الهيدروجينية البينية هذه . والأحماض الكربوكسيلية ذات الوزن الجزيئي المنخفض سهلة الذوبان في الماء لكن قابلية الذوبان تقل مع زيادة الوزن الجزيئي للحامض (بعد

الكربون الرابع) والجدول التالي يتضمن قائمة بدرجات الإنصهار والغليـان وكـذلك الذوبانية في الماء لبعض الأحماض الكربوكسيلية غير المتفرعة .

الخواص الفيزيائية لبعض الأحماض الكربوكسيلية

الحامض	درجة الانصهار	درجة الغليان	الذوبانية في الماء جم / 100 مل
فورميك	8.4	101	α
أسيتيك (الخليك)	16.6	118	α
بروبونيك	21-	141	α
بيوثريك	5-	164	α
فاليريك	34-	186	4.97
هكسانويك	3-	205	0.97
هيثانويك	8-	223	24 %
اوكتانويك	17	239	0.68
نونانويك	15	255	0.02
ديكانويك	32	270	0.015
أونديكانويك	29	280	0.009
دوديكانويك	44	299	0.05

<u>صفـة الحامضيـــة :-</u>

للمركبات التي تحتوي علي مجموعة الكربوكسيل $\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ صفة حامضة ضعيفة . فعند إذابة حامض الكاربوكسيلي في الماء (حامض الخليك مـثلاً) يحـدث الإتزان التالي :

$$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^- + H_3O^+$$

ويتراوح ثابت الحموضة (الحامضية) Ka لمعظم الأحماض الكربوكسيلية بين $10^{-4} - 10^{-5}$. ان مقدار ثوابت التفكك هذه تجعل المركبات الكربوكسيلية من المركبات الحامضية الضعيفة . فمحلول 0.1 مولاري لحامض الخليك يتأين بحدود 1.3 % فقط بينما تتأين الحوامض مثل H_2SO_4 , HCl في محاليلها المنخفضة بصورة تامة .

وعلي الرغم من ذلك فإن الأحماض الكربوكسيلية صفة مميزة وهي أقوي حامضية بكثير من الماء ($Ka = 10^{-14}$) والكحولات (ثابت التفكك لكحول الأثيل 10^{-16}) . وهنا نتسائل لماذا يكون حامض الخليك أكثر حامضية من كحول الأثيل ؟ لنفحص الآن تركيب كل من المركبين ولنقارن الثبات النسبي للشحنة السالبة في الأيونات الناتجة عن تأينهما .

$$CH_3CH_2OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2O^- + H_3O^+$$

$$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$$

ان الشحنة السالبة في أيون الأيثوكسيد موقعية علي ذرة أوكسجين واحدة مما يجعل الأيثوكسيد قاعدة قوية لأن هذه الشحنة المركزة تجذب البروتون نحوها بقوة مما تقلل تأين الكحول .

أما الأيون الأسيتات (الخلات) فإن الشحنة علي مجموعة الكربوكسيل تكون موزعة علي ذرتين أكسجين لذلك لا يمكن تمثيل أيون الأسيتات بتركيب بنائي واحد (كما موضح في المعادلة السابقة) ويمكن كتابة تركيب بنائي مكافئ آخر فقط في موقع الشحنة .

$$CH_3C(=O)O^- \rightleftharpoons CH_3C(O^-)=O$$

ان أيون الكربوكسيل (الأسيتات) هو هجين لهذين المركبين ويمكن كتابة الشكل الهجيني بالصيغة التالية .

$$CH_3 - C \begin{matrix} \cdots O \ \ ^{1/2-} \\ \cdots O \ \ ^{1/2-} \end{matrix}$$

ومن هذه الصيغة نستنتج أن الشحنة السالبة موزعة علي ذرتين أكسجين مما يقلل من جذب البروتون له . وكلما توزعت الشحنة في أيونات الكربوكسيلات كلما زادت حامضية المركب الكربوكسيلي . ولكي نقارن حامضية المركبات التالية :

$CH_3CH_2CO_2H$	CH_3CO_2H	$ClCH_2CO_2H$	$Cl_2CH_2CO_2H$
(1)	(2)	(3)	(4)

سوف نأخذ حامض الخليك (2) كأساس للمقارنة هذه . يختلف حامض البروبيونيك (1) عن (2) بمجموعة مثيل . ان لمجموعة المثيل هذه المقدرة علي حث الألكترونات بإتجاه ذرة الكربون – α لمجموعة الكربوكسيل مما يزيد من تركيز الشحنة السالبة علي الكربوكسيلات ويجعلها أكثر قاعدية وبذلك يكون حامضية حامض البربيونيك حامضاً أضعف من حامض الخليك . كما في الجدول التالي :–

اسماء وتراكيب بعض الأحماض الكربوكسيلية

الحامـــض	Ka	pka
CH_3CO_2H	1.8×10^{-5}	4.74
FCH_2CO_2H	2.6×15^{-3}	2.59
$ClCH_2CO_2H$	1.4×15^{-3}	2.86
BrC_2CO_2H	1.3×15^{-3}	2.90
ICH_2CO_2H	6.7×15^{-4}	3.180
F_3CCO_2H	0.59	0.23
Cl_3CCO_2H	0.23	0.64
$HOCH_2CO_2H$	1.5×10^{-4}	3.83
$NCCH_2CO_2H$	3.4×10^{-3}	2.46
$H_5C_6CH_2CO_2H$	4.9×10^{-5}	4.31

وعلي العكس فإن احلال ذرات ذات سالبية كهربائية عالية مثل الكلور كما في (3) و (4) تميل الي سحب الكثافة الإلكترونية من ذرة الكربون – α نحوها وبذلك تقلل من الكثافة الألكترونية حول ذرات الأكسجين وتزيد حموضة الحامض . ان **pka** لحامض كلورواستيك (3) اعلي من حامض الخليك (2) بـ **1.9** وحدة .

$$\overset{\delta-}{Cl} \leftarrow \overset{\delta+}{CH_3} - C\begin{matrix} \nearrow\!\!\!/ O \\ \searrow O^- \end{matrix}$$

ان تأثير الحث لمجموعة الكلور أو أي مجموعة معوضة يقل كلما ابتعدت المجموعة عن مركز الشحنة السالبة – أيون الكربوكسي . ونتوقع مثل هذا الفرق في التأثير لأن التجاذب الألكتروستاتيكي بين الشحنات المختلفة تتناسب عكسياً مالمسافة بينهما .

تحضير الأحماض الكربوكسيلية :-

أ- أكسدة الكحولات الأولية والألديهيدات :-

- من الألديهيدات :

$$RCHO \xrightarrow{Ag(CH_3)_2{}^{+}OH} RCO_2H$$

- من الكحولات :

$$RCH_2OH \xrightarrow[2\text{ - }H+]{1.\ KMnO_4} RCO_2H$$

ب- أكسدة كيتونات المثيل :-

$$R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3 \xrightarrow[H+]{X2\ /\ NaOH} R-\overset{O}{\overset{||}{C}}OH + CHX_3$$

جـ- التحلل المائي للنترلات (Nitriles) :

- تحتوي النتريلات علي مجوعة السيانيد (CN -) الفعالة .

وتعاني هذه المركبات تحللاً مائياً في الوسط الحامضي أو الوسط القاعدي ليعطي مولاً واحداً من الحامض الكربوكسيلي ومولاً واحداً من الأمونيا .

$$R - CH_2X + CN^- \longrightarrow RCH_2CN \xrightarrow[H_2O]{H^+} RCH_2COOH + NH_4^+$$

$$RCH_2CN \xrightarrow[H_2O]{OH} RCH_2COO^- + NH_3$$

وكما لا حظنا سابقاً أن جميع تفاعلات إضافة المـاء الـي الرابطـة غيـر المشـبعة ($C = C$, $C = O$, ... الخ) تكون بطيئة جداً بدون عامل مسـاعد . وتسـتعمل لتعجيل تفاعلات التحلل المائي أحماض أو قواعد كعوامل مساعدة كمـا موضـح فـي المثال التالي :

$$C_6H_5CH_2C \equiv N + 2H_2O \xrightarrow[100\ C^\circ]{H_2SO_4} C_6H_5CH_2COOH + \overset{+}{N}H_4 + H\overset{-}{S}O_4$$

وتحضير النترلات مباشرة وبسهولة من هاليدات الألكيل وذلك عن طريـق الإسـتبدال الباحث عن النواة من قبل الكاشف CN^-

$$CH_3(CH_2)_8CH_2Br \xrightarrow{NaCN} CH_3(CH_2)_8CH_2Br \xrightarrow{H_2O/H+} CH_3(CH_2)_9\ CO_2H$$

ويمكن الحصول علي حوامض α - هيدروكسي وذلك بإضافة HCN الـي الرابطـة $>C = O$ للحصول علي السيانوهيدرين أولاً ثم التحلل المائي لمجموعة النتريك .

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!\!>\! C=O + HCN \rightleftharpoons \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{H^+} R-\underset{R}{\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH$$

حامض α – هيدروكسي سيانوهيدرين

ونتبع الخطوات التالية في ميكانيكية التحلل المائي المحفز بالحامض للنترالات :

$$1-\quad RC\equiv N + H^+ \rightleftharpoons RC\equiv \overset{+}{N}H$$

$$2-\quad RC\equiv \overset{+}{N}H + H_2O \rightleftharpoons \underset{HOH}{\underset{|}{RC}}=NH \longrightarrow \underset{OH}{\underset{|}{RC}}=NH + H^+$$

3- ان المركب الناتج في الخطوة 2 هو في الحقيقة التوترمر غير المستقر للأميد

$$R-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=NH \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons \underset{OH_2}{\underset{|}{\overset{O}{\overset{|}{RC}}}}-NH_2$$

$$R-\underset{OH_2}{\underset{|}{\overset{O}{\overset{|}{C}}}}-NH_2 \rightleftharpoons R-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{O}{\overset{|}{C}}}}-\overset{+}{N}H_3 \rightleftharpoons R\overset{O}{\overset{\|}{C}}\!\!\diagdown_{OH} + NH_3$$

مثال علي تحضير حوامض – α هيدروكسي

$$CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{HCN} CH_3CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CN \xrightarrow[H_2O]{HCl} CH_3CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{HO}{|}}{C}}\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$$

د- كربنة كواشف جرينيارد :-

يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية أيضاً من هاليدات الألكيل وذلك بتحويل الهاليد أولاً الي كاشف جرينيارد ومن ثم جعل الكاشف يتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون

$$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-CH(CH}_3\text{)C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{Mg} \text{MgBr-C}_6\text{H}_4\text{-CH(CH}_3\text{)C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{CO_2} \text{COOMgBr-C}_6\text{H}_4\text{-CH(CH}_3\text{)C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{H^+} \text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-CH(CH}_3\text{)C}_2\text{H}_5$$

ويطلق علي تفاعل كاشف جرينيارد مع ثاني أكسيد الكربون بالكربنة **(Carbanation)** .

وميكانيكية التفاعل لا تختلف في الواقع كثيراً عن تفاعل إضافة كاشف جرينيارد الي مجموعة كربونيل . ففي الخطوة الأولي من التفاعل يضاف الكاشف الي ثاني أكسيد الكربون مكوناً ملح المغنسيوم للحامض الكربوكسيلي الذي يحرر الحامض منه بإضافة حامض معدني له .

$$R\,MgX + C \longrightarrow RCOO^{-}MgX \xrightarrow{H^+} RCOOH + Mg^{++} + X^{-}$$

$$2,4,6\text{-trimethyl-1-bromobenzene} \xrightarrow{Mg} 2,4,6\text{-trimethylphenyl-MgBr} \xrightarrow{CO} \xrightarrow{H} 2,4,6\text{-trimethylbenzoic acid (COOH)}$$

هـ- تفاعلات الأكسدة الخاصة بالمركبات الأروماتية :

ان الألكانات أو حلقة البنزين لا تكون فعالة اتجاه العوامل المؤكسدة . الا ان البنزين يجعل مجاميع الألكيل المرتبطة حساسة اتجاه تفاعلات الأكسدة بصورة عامة . (الأكسدة بالبرمنجنات ، ثاني كرومات ... الخ) . فالتفرع الجانبي (الألكيل) لحلقة البنزين يتأكسد كربوكسيل :-

$$C_6H_5\text{-}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4\ OH} C_6H_5\text{-}COOH$$

تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية :-

يمكن ان تصنف تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية الي أربعة أنواع :

1- تفاعلات تتعلق بحامضية الرابطة (O – H) .

2- تفاعلات تحدث علي سلسلة الهيدروكربون .

3- تفاعلات تتعلق بكاربونيل مجموعة الكربوكسيل .

4- فقدان ثاني أكسيد الكربون .

أ – تفاعلات الرابطة (O – H) الحامضية :

1- تكوين أملاح لاعضوية :

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الفلزات محررة الهيدروجين وملح الفلز للحامض الكربوكسيلي .

$$RC(=O)OH + Na \longrightarrow RC(=O)ONa + H_2\uparrow$$

وتتكون هذه الأملاح أيضاً من تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع القواعد أو مع الكربونات أو البيكربونات

$$\overset{O}{\overset{\|}{RC}}OH + KOH \longrightarrow \overset{O}{\overset{\|}{RC}}OK + H_2O$$

2- الأستـــرة :-

من التفاعلات المعرفة والمتعلقة برابطة (O – H) أيضاً أسترة الأحمـــاض الكربوكسيلية بواسطة الدايزوميثان (**diazomethane**) حيث يتكون اســـتر المثيـــل للحامض مع تحرر غاز النتروجين

$$\underset{\text{دايزوميثان}}{\overset{O}{\overset{\|}{RCO_2}} + CH_2N_2} \longrightarrow \underset{\text{أستر المثيل}}{\overset{O}{\overset{\|}{RCO_2}}CH_3} + N_2\uparrow$$

ويتم التفاعل بواسطة الخطوتين التاليتين :

$$1-\ RCOH + :CH_2 - N \equiv N \longrightarrow RCO + CH_3N_2$$

$$\rightleftharpoons$$

$$CH_2 = N^+ = N^-$$

$$2-\ \overset{O}{\overset{\|}{RC}} - O^- + CH_3N_2 \longrightarrow \overset{O}{\overset{\|}{RC}}OCH_3 + N_2\uparrow$$

مثـــــال :-

$$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + CH_2N_2 \xrightarrow{\text{إيثر}} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CO_2CH_3 + N_2\uparrow$$

ويمكن تحضير الأسترات أيضاً من تفاعل أمـــلاح الصـــوديوم أوالفضـــة للأحمـــاض الكاربوكسيلية مع هاليدات الألكيل عن طريق تفاعلات التعويض (الإستبدال) الباحثة عن النواة SN_2 . في مثل هذه التفاعلات يجب أن نختار الهاليد المناســـب بحيـــث لا

يكون التفاعل مصحوباً بتفاعل حذف HX منه بسبب وجود أيونـات الكربوكسـيلات القاعدية في محيط التفاعل . ونتوقع في حالة هاليدات الألكيل الثالثية خاصة ان تكـون تفاعلات الحذف منافساً شديداً لتفاعلات التعويض الباحثة عن النواة .

$$C_6H_5-CH_2Cl + CH_3C(=O)ONa \longrightarrow CH_3COCH_2-C_6H_5 + NaCl$$

وفيما يلي مثال توضيحي لتفاعل حذف HX المنافس .

$$CH_3CH_2-CHCl-CH_3 \xrightarrow[\text{استبدال}]{\text{تفاعل}} CH_3C(=O)O\,CH(CH_2CH_3)(CH_3) + NaCl$$

$$CH_3C(=O)ONa \xrightarrow[\text{حذف}]{\text{تفاعل}} CH_3CH=CHCH_3$$

<u>ب- تفاعلات تحدث علي كربونيل مجموعة الكربوكسيل :-</u>

تشبه مجموعة الكربونيل في الأحماض الكربوكسيلية في قطبيتهـا لمجموعـة كربونيل الألديهيدات والكيتونات . حيث تنزاح الكثافة الإلكترونية نحو الأكسجين .

$$RC(=O)-OH \longleftrightarrow R\overset{\delta+}{C}(-O^{\delta-})-OH$$

لذلك فمن الطبيعي ان نتوقع ان تحدث تفاعلات الإضافة الباحثة عن النــواة المحفـــزة بالقاعدة أو بالحامض التي تمت دراساتها في فصل الألديهيــدات والكيتونـــات علـــي كربونيل مجموعة الكربوكسيل .

1- تفاعلات الإضافة المحفزة بالقواعد :-

نادرة التطبيق وذلك لأن القواعد المستعملة سوف تعادل الحامض وتحولها الي أيون الكربوكسيلات .

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH + RO^- \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + ROH$$

ومن التفاعلات النادرة المعروفة في هــذا الصـــدد هــو تفاعــل الأحمـــاض الكربوكسيلية مع الأمونيا أو الأميدات . فعند امرار غـــاز الأمونيـــا خـــلال حـــامض البيوتريك مثلاً في **180** م يتكون البيوترآميد (**Butryamide**) .

ويحدث هذا التفاعل بمرحلتين : يتعادل الحامض مع الأمونيا في مرحلة التفاعل الأولي ويتكون ملح الأمونيوم للحامض الكربوكسيلي .

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH + NH_3 \xrightarrow[\text{منخفضة}]{\text{درجة حرارة}} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}O^-NH_4^+$$

ويتم هذا التفاعل حتي في درجات الحرارة المنخفضة وإن ملح الأمونيوم الناتج يكـــون ثابتاً في درجات الحرارة الإعتيادية . ولكن تسخين هذا الملح في درجات حرارة عالية يؤدي الي فقد جزيئة ماء وتكوين الأميد (المرحلة الثانية من التفاعل) .

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}ONH_4 \xrightarrow{185\ C^\circ} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}NH_2$$

ان سبب حدوث التفاعل هذا يرجع الي تفكك ملح الأمونيوم الي الحامض الكاربوكسيلي والأمونيا لكونه ملحاً لحامض وقاعدة ضعيفين ، ثم مهاجمة الأمونيا لذرة كربون مجموعة كربونيل الحامض كاشف باحث عن النواة يصحبها لفظ جزيئة ماء :-

$$RCO^-N^+H_4 \rightleftharpoons RCOH + NH_3$$

(مع $C=O$ في المركبين)

$$RCOH + NH_3 \rightleftharpoons R-\underset{NH_3}{\overset{O}{C}}-OH \rightleftharpoons R\underset{NH_2}{\overset{O}{C}}-OH_2 \rightleftharpoons RCNH_2 + H_2O$$

2- تفاعلات الإضافة المحفزة بالحامض :-

ان معظم تفاعلات الإضافة الباحثة عن النواة تتم بوجود عامل مساعد حامضي فالأحماض الكربوكسيلية تتفاعل مع الكحولات بوجود كميات محفزة من حامض معدني يتكون الأستر ويسمي هذا التفاعل بالأسترة (**Esterification**) .

$$CH_3COH + CH_3CH_2OH \overset{H+}{\rightleftharpoons} CH_3COCH_2CH_3 + H_2O$$

والملاحظ ان التفاعل يصل الي حالة الإتزان ، ومثلما هي الحالة مع أي من عمليات الإتزان من الممكن ان يدفع التفاعل الي احد الإتجاهين وذلك عن طريق السيطرة علي النواتج أو المواد المتفاعلة . فعند زيادة تركيز أي من المواد المتفاعلة سيزاح الإتزان نحو اليمين (أي نحو تكوين النواتج) .

وفي حالة الإتزان سوف يحتوي مزيج التفاعل علي نسبة أعلي من أستر المثيل والماء . ويمكن أيضاً إزاحة الإتزان نحو اليمين وذلك بإزالة أحد الناتجين حال تكونه .

فإن إزالة الماء بإستمرار من إناء التفاعل سوف تؤدي الي دفع التفاعل بإتجاه تكـــوين كمية أعلي من الأستر . لقد توصل الباحثون عبر تجارب عملية الي ميكانيكية الأسترة المحفزة بالحامض وتتضمن الخطوات التالية .

ميكانيكية الأسترة الحفزية :

أولاً :- الخطوة الأولي سريعة وتتضمن إضافة البروتون الــي كربونيــل الحــامض الكربوكسيلي :-

$$CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}OH + H^+ \underset{}{\overset{\text{سريعة}}{\rightleftharpoons}} CH_3\overset{\overset{OH}{||}}{C}OH$$

ثانياً : بطيئة .

$$CH_3\overset{\overset{OH}{||}}{C}-OH \quad CH_3\ddot{O}H \overset{\text{بطيئة}}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3\diagup O^+ \diagdown H}{|}}{C}}-OH$$

ثالثاً : خطوة سريعة (فقد بروتون)

$$CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3\diagup O \diagdown H}{|}}{C}}-OH \overset{-H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OCH_3}{|}}{C}}-OH$$

رابعاً : خطوة سريعة أخري (إضافة بروتون)

$$CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OCH_3}{|}}{C}}-OH \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OCH_3}{|}}{C}}-\overset{+}{O}H_2$$

خامساً :-

$$CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OCH_3}{|}}{C}}-OH_2 \rightleftharpoons CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= OH \\ \diagdown OCH_3\end{matrix}$$

سادساً : خطوة سريعة (فقد بروتون)

$$CH_3\overset{\overset{OH}{||}}{C}-OCH_3 \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OCH_3\end{matrix}$$

ان كيفية التوصل الي هذه الميكانيكيات تعتمد علي تجارب تتضـــمن اســـتعمال نظيـــر الأكسجين (أكسجين O^{18}) . لنأخذ المثال التالي :
تم استعمال كحول المثيل المحتوي علي O^{18} وحامض البنزويك للحصول علي بنزوات المثيل . ووجد ان الأستر الناتج يحتوي علي O^{18} فقط وليس الماء .

$$C_6H_5\overset{\overset{O}{||}}{C}OH + CH_3O^{18}H \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}O^{18}CH_3 + H_2O$$

وتستبعد هذه النتائج احتمال حدوث التفاعل حسب الميكانيكية التالية .

$$C_6H_5\overset{\overset{O}{||}}{C}-O^-H^+ + CH_3O^{18}H_2^+ \longrightarrow C_6H_5\overset{\overset{O}{||}}{C}OCH_3 + H_2O^{18}$$

ماء يحتوي علي نظير الأكسجين O^{18}

والتجربة الثانية – التحلل المائي لأستر – تدعم تكوين ناتج وسطي متماثل في حالة إتزان (الخطوة الثالثة في تفاعل الأسترة) وتستبعد تكوين الناتج عن طريق الإستبدال الباحث عن النواة المباشرة .

$$C_6H_5C(=^{18}O)(H)-OCH_3 \; + \; H_2O \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} H_2O \cdots C(=^{18}O)(C_6H_5) \cdots O(CH_3)(H) \end{array} \right]$$

$$\downarrow$$

$$HO-C(=^{18}O)C_6H_5 + CH_3OH$$

ومن تفاعلات الإضافة الباحثة عن النواة تفاعل الأحماض الكاربوكسيلية مع كلوريد الثايونيل ($SOCl_2$: **thionyl chloride**) أو خماسي أو ثلاثي كلوريد الفسفور أو بروميداتها . وتنتج عن هذه التفاعلات هاليدات الأسيل (**Acyl halides**) .

$$RC(=O)OH + \underset{\text{كلوريد ثيونيل}}{SOCl_2} \longrightarrow R-C(=O)-Cl + SO_2 + HCl$$

$$3RC(=O)OH + \underset{\text{ثلاثي كلوريد الفوسفور}}{PCl_3} \longrightarrow 3RC(=O)Cl + H_3PO_3$$

$$RC(=O)OH + \underset{\text{خماسي كلوريد الفوسفور}}{PCl_5} \longrightarrow RC(=O)Cl + POCl_3 + HCl$$

أمثلـــــة :-

$$3CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl + H_3PO_3$$

حامض أسيتيك — كلوريد أسيتيك

$$O_2N\text{-}C_6H_3(NO_2)\text{-}COOH + PCL_5 \xrightarrow{heat} O_2N\text{-}C_6H_3(NO_2)\text{-}COCl + POCl_3 + HCl$$

كلوريد 3-مثيل . بنزويل

$$3\,C_6H_5\text{-}C(=O)OH + PBr_3 \xrightarrow{reflux} C_6H_5\text{-}C(=O)Br + H_3PO_3$$

بروميد البنزويل

جـ- تفاعلات تحدث علي سلسلة الهيدروكربون :-

يدخل جزء الألكيل أو الأريل (الجزء الهيدروكربوني للحـــامض) للحـــامض الكربوكسيلي التفاعلات الخاصة بالألكانات والمركبات الأروماتية . فمثلاً أن حـــامض البيوتريك يتفاعل مع الكلور بوجود الضوء أو الحرارة ليعطي مزيجاً مـــن مشـــتقات الكلور لحامض البيوتريك .

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH + Cl_2 \longrightarrow ClCH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH\ (31\,\%)$$

$$+\ CH_3\underset{}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}HCH_2CO_2H\ (63\,\%)$$

$$+\ CH_3CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCO_2H\ (5\,\%)$$

ونزاح ذرة الهيدروجين α عند تفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الهالوجينات بوجود ثلاثي هاليد الفوسفور بنفس الطريقة التي تتفاعل بها مركبات الألديهيدات أو الكيتونات المحتوية علي هيدروجين – α مع الهالوجينات .

$$CH_3CH_2CH_2C(=O)OH \xrightarrow{Br2/P} CH_3CH_2CH(Br)CO_2H + HBr$$

يتفاعل البروم في هذا التفاعل مع شكل الأينول (enol – form) لبروميد الأسيل (يسهل ثلاثي بروميد الفوسفور عملية التفاعل وذلك بتحويل الحامض الي بروميد الأسيل الذي يتحول الي شكل الأينول أسرع من الحامض نفسه) .

$$R-CH_2-C(=O)OH \longrightarrow R-CH_2-C(=O)Br \rightleftharpoons R-CH=C(OH)Br$$

$$Br-Br$$

$$R-CH(Br)C(=O)OH \longleftarrow R-CH(Br)C(=O)Br + HBr$$

بروميد الأسيل المتكون يتفاعل بنفس الطريقة السابقة . وتعاد الخطوات أعلاه . ويستعمل الفوسفور مع الهالوجين أيضاً في هذه التفاعلات ويسمي هذا التفاعل باسم مكتشفيها هل – فولهارد – زيلنسكي (Hell – Valhard – Zelinsky) ويمكن تكرار تفاعل الهلجنة حسب ذرات الهيدروجين – α .

$$CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2.P} ClCH_2COOH \xrightarrow{Cl_2.P} Cl_2CHCOOH \xrightarrow{Cl_2.P} Cl_3CCOOH$$

أحادي التعويض ثنائي التعويض ثلاثي التعويض

ان سهولة حدوث التفاعل في هذا الموقع (الكربون – α) يجعله ذا أهمية كبيرة فـــي تفاعلات التحضير (تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة لهاليدات الألكيل) .

$$R-\underset{\underset{X}{|}}{C}HCOOH \xrightarrow[H^+]{OH} R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCOOH + X^-$$

أحماض – ألفا هيدروكسي

$$R-\underset{\underset{X}{|}}{C}HCOOH + 2NH_3 \longrightarrow R\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}HCOOH + NH_4X$$

تحضير أحماض أمينية

$$R\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCO_2H \xrightarrow{NaCN} R\overset{\overset{CN}{|}}{C}HCO_2Na \xrightarrow{2H_2O / H+} RCH\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$$

أحماض ثنائية الكربوكسيل

$$R\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCO_2H \xrightarrow{KOH} RCH = CHCO_2^- \xrightarrow{H+} RCH = CHCO_2H$$

حامض كربوكسيلي غير مشبع

د– تفاعل إزالة مجموعة الكربوكسيل :–

تدخل الأحماض الكربوكسيلية تفاعلات تحل فيها ذرة هالوجين محل مجموعة الكربوكسيل .

$$RCO_2H \xrightarrow{-CO_2} RCl$$

وتسمي التفاعلات التي تفقد فيها جزيئة عضوية ذرة كربون أو أكثـــر بـــــ تفـــاعلات خفض التركيب (**degradation**) . ففي تفاعل هانس دايكـــر (**Hunsdiecker**)

ينبعث غاز ثاني أكسيد الكربون عند معاملة ملح الفضة لحـامض الكربوكسـيلي مـع البروم أو اليود ويحصل هاليد الكيل بذرة كربون أقل مما للحـامض الكربوكسـيلي الأصلي .

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}OAg \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} CH_3CH_2CH_2Br + CO_2\uparrow + AgBr$$

ويظهر ان التفاعل يتبع مسار ميكانيكية الجذر – الحر وحسب الخطوات التالية :-

1- $$R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}O^- Ag^+ + Br_2 \longrightarrow R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}OBr + AgBr$$

2- $$R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}OBr \longrightarrow R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}O^{\bullet} + Br^{\bullet}$$

3- $$R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}O^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + CO_2\uparrow$$

4- $$R^{\bullet}\ R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}OBr \longrightarrow RBr + R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}O^{\bullet}$$

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية هي :

1- الأسترات .

2- الأميدات .

3- هاليدات الأحماض.

4- الأنهايدرات .

5- الأملاح .

وهذه المشتقات وغيرها تتحول الي الحامض الكربوكسيلي بالتحلل المـــائي ومكــن أكثر المشتقات أنتشاراً هي الأسترات (Esters) حيث تختلف صيغتها التركيبيــة عن الحامض الكربوكسيلي بوجــود مجموعــة ألكوكســيل (RO) بــدلاً مــن الهيدروكسيل . وهكذا يمكن أن يقــال لهاليــدات الأســيل (Acyl halides) أو هاليدات الحامض(Acid halides) ان ذرة هالوجين (بروم ، كلور ، يود ..) قد حلت محل مجموعة الهيدروكسيل في جزيئة الحامض .

$$R-C(=O)-OR \qquad R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H \qquad RC(=O)-X$$

(Br , Cl = X)

ويمكن الحصول علي أنهايدريد الحامض (Acid anhydride) نتيجة رفع جزيئــة ماء من جزيئيتين للحامض الكربوكسيلي وله التركيب العام التالي :

$$\begin{matrix} R-C(=O) \\ \quad\; \diagdown O \\ R-C(=O) \end{matrix} \qquad RC(=O)-O-C(=O)R$$

وتعتبر الأملاح الكربوكسيلية علي هذا الأساس أيضاً مشتقات لها لأن عند تفاعلها مــع الماء يتكون الحامض الكربوكسيلي .

$$R-C(=O)-OM + H_2O \rightleftharpoons R-C(=O)-OH + MOH$$

(M = فلز حدي)

تسمية مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

1- الأسترات Esters :-

في تسمية الأسترات يستبدل المقطع يك (ic) من الأسم الحامض بالمقطع آت (ate) ويتكون اسم الأسترات من اسم مجموعة الألكيل ثم اسم مجموعة الكربوكسيلات كما في :

$$\overset{\displaystyle O}{\underset{}{}}\\ \underbrace{CH_3\,CH_2\,C\overset{\|}{}}\underbrace{O\,CH_3}$$

الألكيل (مثيل بروبيونات) الحامض

(مجموعة الكربوكسيلات)

2- الأميدات Amides :-

يحذف المقطع يك من اسم الحامض الكربوكسيلي وتضاف لفظة أميد .

$$CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}NH_2$$

اسم الحامض + أميد ناقصاً يك (بروبيون أميد)

3- هاليدات الحامض Acid halides :-

يستبدل المقطع يك من اسم الحامض الكربوكسيلي بالمقطع يل (yl) وتضاف لفظة هاليد في مقدمة الأسم

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}Cl$$

هاليد اسم الحامض + يل كلوريد 3 – مثيل بيوتانويل

4- الأنهايدريدات Anhalides :-

في الأنهايدريدات المتناظرة تضاف كلمة أنهايدريد الي اسم الحامض المشتق .

$$\begin{array}{c} \quad O \quad O \\ \quad \| \quad \| \\ CH_3\,C\,O\,C\,CH_3 \end{array}$$

انهايدريد الأسيتيك (الخليك)

أما اذا كان الأنهايدريد غير متناظر (مشتق من حامضين مختلفين) يوضع اسم كل من الحامضين بعد كلمة أنهايدريد .

$$\begin{array}{c} \quad O \quad O \\ \quad \| \quad \| \\ CH_3\,C\,O\,C\,CH_2\,CH_3 \end{array}$$

انهايدريد أسيتيك بروبيونيك

5- الأملاح :-

تسمي بنفس طريقة الأسترات ويضاف اسم الفلز (بدلاً من اسم الألكيل في الأسترات)

$$\begin{array}{c} \quad\quad O \\ \quad\quad \| \\ CH_3CH_2COK \end{array}$$

بروبيونات البوتاسيوم

الخـواص الفيزيائيـة :-

ان وجود مجموعة الكربونيل يجعل مشتقات الحامض الكربوكسيلي مركبات قطبية . ان درجات غليان الأسترات والأنهيدرات والهاليدات هي مقاربة الي درجة غليان الألديهيدات والكيتونات ذات الوزن الجزيئي المقارب لها . أما الأميدات فلها درجات غليان عالية جداً (معظم هذه المركبات تكون صلبة متبلورة في درجات

الحرارة العادية . وذلك بسبب قابليتها علي تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها (بينية) .

$$
\begin{array}{c}
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad R \\
H \quad\quad\quad\quad\quad | \\
| \quad\quad\quad\quad\quad C \\
\ldots O \diagdown \quad \diagup N - H \ldots O \diagup\!\!\!\diagup \quad\quad \diagdown N - H \ldots \\
C \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\
| \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad H \\
R
\end{array}
$$

ولنفس السبب تذوب الأميدات بسهولة في الماء (لحد خمسة أو ستة ذرات كربون) ولكن للأسترات قابلية ذوبان منفخفضة في الماء لعدم قدرتها علي تكوين روابط هيدروجينية . وبصورة عامة فإن جميع مشتقات الأحماض الكربوكسيلية (عدا الأملاح) تذوب في المذيبات العضوية المعروفة (الأيثر ، الكلوروفورم ، البنزين ... الخ) .

طرق التحضير :-

أ - الأسترات Esters :-

1- أسترة الأحماض الكربوكسيلية - التحفيز بالحامض .

$$RCOH + \acute{R}OH \xrightleftharpoons{H^+} RCO\acute{R}$$

(with C=O on the carbonyl carbon of RCOH and of $RCO\acute{R}$)

2- تفاعل الدايزوميثان مع الأحماض الكربوكسيلية :-

$$RCOH + CH_2N_2 \longrightarrow RCOCH_3 + N_2\uparrow$$

(with C=O on the carbonyl carbon of RCOH and of $RCOCH_3$)

3- تفاعلات أملاح الكربوكسيلات مع هاليدات الألكيل الأولية :-

$$\underset{\overset{\|}{O}}{RCOK} + \acute{R}CH_2Br \longrightarrow \underset{\overset{\|}{O}}{RCOCH_2\acute{R}} + KBr$$

4- تحضير الأسترات من كلوريد الأسيل والكحولات . تحضر الأسترات من تفاعل الكحولات مع كلوريدات الأسيل والتفاعل سريع ولا يحتاج الي حامض محفز وتضاف غالباً قاعدة (يستعمل البريدين) وذلك لمعادلة الحامض الناتج من التفاعل .

$$C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{pyridine}} C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3$$

ملح البريدينيوم (pyridine) + H.Cl

5- من الأنهايدريدات والكحولات : وبنفس الطريقة تحضر الأسترات من تفاعل أنهايدريد الحامض مع الكحولات دون الحاجة الي حامض محفز .

$$(CH_3CO)_2O + CH_3OH \longrightarrow CH_3.COOCH_3 + CH_3.COOH$$

ب- الأميدات :-

1- تتجزأ كاربوكسيلات الأمونيوم بالتسخين الشديد الي الأميد والماء :

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^- NH^+ \text{(صلب)} \xrightarrow{\text{حرارة}} R-C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + H_2O$$

2- تفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا : يتفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا بســرعة وينتج أميد

$$R-C(=O)Cl + :NH_3 \longrightarrow R-C(=O)NH_2 + NH_4^+Cl^-$$

وبنفس الطريقة تتفاعل الأمينات الأمولية والثانوية :

$$R-C(=O)Cl + R'NH_2 \longrightarrow R-C(=O)NHR' + R'NH_3^+Cl^-$$

$$R-C(=O)Cl + R'-NH(R'') \longrightarrow R-C(=O)\ddot{N}(R')(R'') + R'NH_2^+(R'')Cl^-$$

3- الأميدات من الأنهايدريدات : تتفاعل الأنهايدريدات مع الأمونيا أو الأمينات الأولية أو الثانوية حيث يتكون الأميد أو مشتق الأميد بخطوات مشابهة لتفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا .

$$\left(\overset{O}{\overset{\|}{RC}}\right)_2 O + 2NH_3 \longrightarrow \overset{O}{\overset{\|}{RC}}-NH_2 + RCOO^-NH_4^+$$

$$(CH_3CO)_2O + 2NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + CH_3COO^-\ NH_4^-$$

4- الأميدات من الأسترات : تتفاعل الأسترات ولكن ببطئ مع الأمونيا ويتكون الأميد

$$RCOO\acute{R} + NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + \acute{R}OH$$

$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + C_2H_5OH$$

جـ- هاليدات الأسيل :-

تحضر هاليدات الأسيل :-

1- من تفاعل حامض كربوكسيلي مع كلوريد الثيونيل

$$R\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH + SOCl_2 \longrightarrow R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - Cl + SO_2 + HCl$$

$$C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH + SOCl_2 \longrightarrow C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl + SO_2 + HCl$$

ويستعمل لنفس الغرض خماسي الفسفور وثلاثي كلوريد الفسفور

$$CH_3(CH_2)_6\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3(CH_2)_6\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl + POCl_3 + HCl$$

$$3R\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH + PCl_3 \longrightarrow 3R\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl + H_3PO_3$$

د- انهايدريدات الحوامض :-

1- تفاعل كلوريد الأسيل مع ملح كربوكسيلي : إن من أسهل الطرق للحصول على الأنهايدريدات هو تفاعل كلوريد الأسيل مع ملح حامض كربوكسيلي

$$R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O^{-}Na^{+} + R'-\overset{\overset{O}{||}}{C}-Cl \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R' + Na^{+}Cl^{-}$$

$$C_6H_5CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C}ONa + CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}Cl \longrightarrow C_6H_5CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C}O\overset{\overset{O}{||}}{C}CH_3 + NaCl$$

2- تفاعل أنهايدريد الخليك مع الأحماض الكربوكسيلية :

عند تسخين مزيج من أنهايدريد الحامض مع حامض كربوكسيلي يصبح التفاعل في حالة توازن بعد فترو وكما يلي .

$$(CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C})_2O + RCO_2H \longrightarrow (R\overset{\overset{O}{||}}{C})_2O + CH_3CO_2H$$

$$2C_6H_5\overset{\overset{O}{||}}{C}OH + (CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C})_2O \rightleftharpoons (C_6H_5\overset{\overset{O}{||}}{C})_2O + 2CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}OH$$

تفاعلات مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

أ- تفاعلات التعويض الباحث عن النواة :

يتمثل التفاعل العام أدناه تفاعل مشتق حامض كربوكسيلي مع كاشف باحث عن النواة .

$$RC(=O)-L + Nu \rightleftharpoons RC(=O)Nu + L:$$

حيث :

$$OC(=O)R\ ,\ NH_2\ ,\ Cl\ ,\ OR = L$$

و Nu = كاشف باحث عن النواة

طرق كسر وتكوين الرابطة :-

1- قد لا يحدث أولاً كسر - الرابطة القديمة ثم تكوين الرابطة الجديدة :-

$$RC(=O)-L \rightleftharpoons L: + [R-\overset{+}{C}=O \longleftrightarrow R-C\equiv O^{+}]$$

$$R-\overset{+}{C}=O \xrightarrow{Nu} R-C(=O)Nu$$

ويسمي الكاربوكاتايون في هذه الحالة أيون الأسيليوم (**acylium ion**) وميكانيكية التفاعل هذه تصح علي عدد قليل جداً من التفاعلات .

2- كسر الرابطة القديمة وتكوين الرابطة الجديدة معاً :-

$$RC(=O)-L + :\overline{Nu} \longrightarrow [\overset{\delta-}{Nu} \ldots\ldots \underset{R}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} \ldots\ldots \overset{\delta-}{L}] \longrightarrow Nu\overset{O}{\overset{\|}{C}}R$$

3- تكوين الرابطة الجديدة ثم كسر الرابطة القديمة :

تحدث في مثل هذه الحالة الإضافة أولاً الي مجموعة الكربونيك ويتكــون نـــاتج وسطي يتغير فيه تهجين ذرة كربون الكربونيك من SP^2 الي SP^3 . ويلي ذلك تفكــك هذا الناتج الوسطي بلفظ أحدي المجموعتين الباحثتين عن النواة (الداخلة والمغادرة) .

وإعادة تكوين مجموعة الكربونيك مرة ثانية . وتسير معظم تفاعلات التعويض في الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها وفق هذه الميكانيكية وتسمي بميكانيكية الإضافة – والحذف الباحثة عن النواة . وتحفز تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة بواســطة حامض أو قاعدة .

التحفيز القاعدي :

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-L + Nu \rightleftharpoons R-\underset{Nu}{\overset{O}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-L \rightleftharpoons R\overset{O}{\overset{\|}{C}}Nu + :L^-$$

التحفيز الحامضي :

$$R_2C{=}O + \overset{+}{H} \longrightarrow R_2C{=}\overset{+}{O}H \longrightarrow R_2C(Nu)OH$$

$$R(Nu)C{=}O \longleftarrow R_2C(Nu)\text{–}O\text{–}H$$

وتختلف فاعلية مشتقات الأحماض الكربوكسيلية ويمكن ترتيبها :

$$RCONH_2 < RCOOR' < (RCO)_2O < RCOCl$$

أمثلة علي تفاعلات الإضافة والحذف الباحثة عن النواة :-

1- التحلل المائي :-

$$CH_3COCl + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + HCl$$

$$CH_3COOCOCH_3 + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$$

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3CO_2H + CH_3OH$$

وتتفاعل الأميدات أيضاً مع الماء حيث يتكون الحامض الكربوكسيلي والأمونيا (أو أمين عند استعمال مشتقات الأميد) .

$$C_6H_5CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2 \xrightarrow{H_2O / H} C_6H_5CH_2CH_2CO_2H + NH_3$$

$$Br\text{-}C_6H_4\text{-}NHCOCH_3 \xrightarrow{KOH / H_2O} Br\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

2- التفاعل مع الكحولات :-

تتفاعل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات منتجاً الأسترات .

أ- من هاليدات الحامض :

$$o\text{-}Br\text{-}C_6H_4\text{-}COCl + C_2H_5OH \xrightarrow{\text{بريدين}} o\text{-}Br\text{-}C_6H_4\text{-}COOC_2H_5 + HCl$$

وتستعمل مع هاليدات الحامض قاعدة لمعادلة HCl الناتج .

ب- من الأنهايدرات الحامضية :

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O} + CH_3CH(OH)CH_2CH_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}(CH_3)CH_2CH_3)(\text{COOH})$$

جـ- الأسترات :-

وتتفاعل الأسترات مع الكحولات ينتج أستر جديد وكحول جديد ويسمي هـذا التفاعل بالأسترة المتبادلة (**Trans esterification**)

$$CH_3COCH_2CH_3 + CH_3OH \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3COCH_3 + CH_3CH_2OH$$

(C=O فوق ذرة الكربون الكربونيلية في كل أستر)

د- الأميدات :-

أما الأميدات فإنها تتفاعل مع الكحولات تحت ظروف حامضية .

$$C_6H_5CONH_2 + CH_3CH_2OH \xrightarrow{H^+} C_6H_5COCH_3 + \overset{+}{N}H_4$$

3- التفاعل مع الأمونيا أو الأمينات :-

تفاعل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا والأمينات ويكـون النـاتج الأميد المقابل .

أ- من هاليدات الحامض :

$$C_6H_5\text{-}COCl + 2NH_3 \longrightarrow C_6H_5CONH_2 + NH_4Cl$$

ب- الأنهايدرات :

$$p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} p\text{-}CH_3C_6H_4NHCOCH_3$$

جـ- الأسترات :-

$$ClCH_2C(=O)OC_2H_5 + NH_{3(aq)} \longrightarrow ClCH_2C(=O)NH_2 + C_2H_5OH$$

د- الأميدات :-

ويحدث في حالة الأميدات تبادل مجموعة الأمين (تبادل أميني [Trans amination]) ولكن مثل هذه التفاعلات نادرة التطبيق .

$$\underset{\text{يوريا}}{NH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2} + CH_3NH_3Cl \longrightarrow \underset{\text{مثيل يوريا}}{CH_3NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2} + NH_4Cl$$

4- التفاعل مع الأحماض الكاربوكسيلية وأملاحها :

ان تسخين مزيج من انهايدريد الحامض وحامض كربوكسيلي يؤدي الي حالـــة توازن .

$$(RCO)_2O + 2\acute{R}CO_2H \rightleftharpoons (\acute{R}CO)_2O + 2RCO_2H$$

إن المحلول هذا يحتوي علي انهايدريد وحامض جديد والتفاعل له فائـــدة كبيـــرة فـــي تحضير الأنهايدريدات النادرة من أنهايدريدات متوفرة ورخيصـــة مثـــل (أنهايـــدرات الخليك) .

$$2\,C_6H_5\text{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}OH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5\text{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}\text{-}C_6H_5 + 2CH_3CO_2H$$

تتفاعل هاليدات الحامض مع أملاح الكربوكسيلات كما يلي :

$$C_6H_5CH_2\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}Cl + C_6H_{13}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}ONa \longrightarrow C_6H_5CH_2CO_2COC_6H_{13}$$

5- التفاعل مع المركبات العضوية الفلزية :

تحضر الكيتونات من تفاعل هاليدات الحامض مع المركبات العضوية الفلزيـــة مثل كاشف جرينيارد أو مركبات الكادميوم العضوية

$$(CH_3)_2CHCH_2\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}Cl + (CH_3CH_2)_2Cd \xrightarrow{\text{بنزين}} (CH_3)_2CHCH_2\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}CH_2CH_3$$

وحديثاً استعملت لنفس الغرض مركبات الليثيوم النحاسيك العضـــوية (R_2CuLi) . وتفاعلها مع هاليدات الحامض سريع لذلك يتطلب إجراء التفاعل في درجـــات حـــرارة منخفضة .

$$(CH_3)_3CCCl(=O) + (CH_3)_2CuLi \xrightarrow[-78^\circ]{\text{ايثر}} (CH_3)_3CCCH_3(=O)$$

وتتفاعل الأسترات مع مكافئين من كاشف جرينيارد أو الليثيوم ألكيل ويكون ناتج التفاعل كحولاً ثالثياً .

$$CH_3COCH_3(=O) + 2C_6H_5MgBr \longrightarrow \xrightarrow{H2O} C_6H_5-C(OH)(C_6H_5)-CH_3$$

$$\xrightarrow{2CH_3Li} \xrightarrow{H_3O^+} CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_3$$

أما في حالة استعمال استرات الفورمات فيكون الناتج كحول ثانوي

$$HCO_2CH_3 + 2CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{H_2O} (CH_3CH_2)_2CHOH + Mg(OCH_3)Br$$

<u>ب- تفاعلات الإختزال :-</u>

يمكن اختزال الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها بعدة طرق مختلفـــة وســـوف نتطرق لهذه الطرق من خلال تطبيقها علي مشتقات الحامض .

1- هاليد الأسيل :-

تختزل هاليدات الأسيل الي الألديهايدات والكحولات الأولية :

$$\underset{\text{هاليد الأسيل}}{RCCl}\ (C{=}O) \xrightarrow{[H]} \underset{\text{الديهايد}}{RCH}\ (C{=}O) \xrightarrow{[H]} \underset{\text{كحول أول}}{RCH_2OH}$$

تهدرج هاليدات الأسيل بوجود عامل مساعد مثل البلاديوم (**Pd**) المثبت علي سطوح كبريتات الباريوم إنتقائياً الي الألديهايد .

$$CH_3-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl \longrightarrow CH_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

جذر الأستر لا يتأثر بالتفاعل (لا يختزل)

ويستعمل أيضاً كاشف آخر – هيدريد الليثيوم ثالث (ثالثي) بيوتوكسيل الألمونيوم (**Lithium tri-ter butoxylaluminum hydride**) لنفس الغرض

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + LiAl(O-Bu-t)_3H \xrightarrow[H_2O]{\text{ايثر}} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

أما مع كاشف فعال وأقوي مثل هيدريد الألمونيوم الليثيوم فتتحول هاليدات الأسيل الي كحولات أولية .

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + LiAlH_4 \xrightarrow{H_3\overset{+}{O}} CH_3CH_2CH_2OH$$

2- الأستـــــرات :

تختزل الأسترات أما مع هيدريد الليثيـــوم الألمونيـــوم أو مـــع بوروهيدريـــد الصوديوم الي الكحولات الأولية .

$$CH_3(CH_2)_4\overset{\overset{\Large O}{||}}{C}OCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} CH_3(CH_2)_5OH + CH_3CH_2CH_2OH$$

$$n\text{-}\ C_{11}H_{23}CO_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{كحول}]{Na} n\text{-}\ CH_{11}H_{23}OH_2OH + CH_3CH_2OH$$

.

3- الأميـــــدات :-

تختزل الأميدات الي الأمينات عند تسخينها مع هيدريد الألمونيوم الليثيوم فـــي الأيثر .

$$CH_3(CH_2)_{10}\overset{\overset{\Large O}{||}}{C}NH_2 + LiAlH_4 \xrightarrow{\text{إيثر}} \xrightarrow{H_2O} CH_3(CH_2)_{10}CH_2NH_2$$

ب- تفاعلات التجزأ الحراري للأسترات

عند تسخين أسترات الأحماض الكربوكسيلية الي 300 – 500 م فإنها تلفـــظ جزيئة حامض الكربوكسيل ويتكون ألكين

$$CH_3\overset{\overset{\Large O}{||}}{C}OCH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{500} CH_3\overset{\overset{\Large O}{||}}{C}OH + CH_2 = CH\ CH_2CH_3$$

بيوتين (ألكين)   حامض الخليك (حامض كربوكسيلي)

الأسئلــــة

1- أي من الحامضين هو الأعلي حامضية في الأمثلة التالية :

أ- CH_3CO_2H, FCH_2CO_2H

ب- $ClCH_2CO_2H$ ، FCH_2CO_2H

ج- $(CH_2)_3 CO_2H$ ، $C_6H_5CO_2H$

د- $CH_3CHClCH_2CO_2H$ ، $ClCH_2CO_2H$

هـ- $C_6H_5CO_2H$ ، $p\text{-}NO_2C_6H_4CO_2H$

و- $p\text{-}CH_3C_6H_4CO_2H$ ، $p\text{-}CF_3C_6H_4CO_2H$

ز- $p\text{-}CH_3CH_2C_6H_4OH$ ، $p\text{-}CH_2CH_3C_6H_4CO_2H$

2- علل لماذا تكون لحامض البيوتانويك درجة غليان وذوبانية أعلي من بيوتانول .

3- عند إمرار غاز ثاني أوكسيد الكربون في محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي يحتوي علي بنزوات الصوديوم وبارا مثيل فينوكسيد الصوديوم ينفصل بـــارا مثيل فينول من المحلول بشكل مادة زيتية ولكن يبقي بنزوات الصوديوم مذاباً في المحلول أكتب التفاعلات التي بواسطتها يمكنك توضيح ذلك .

4- امتب التفاعلات التي تؤدي الي تحويل .

أ- $C_6H_5-CH_2Cl \xrightarrow{\text{الي}} C_6H_5-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

ب- $C_6H_5-CH_2Cl \xrightarrow{\text{الي}} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

جـ- $C_6H_5-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{\text{الي}} C_6H_5-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

د- $C_6H_5-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{\text{الي}} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

هـ- $C_6H_5-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \xrightarrow{\text{الي}} HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(OH)CH_2-C_6H_5$

و- $(CH_3)_2C(CH_2CH_3)-Br \xrightarrow{\text{الي}} (CH_3)_2C(CH_2CH_3)-CO_2H$

5- حضر الأحماض الكربوكسيلية التالية عن طريق تفاعل جرينيارد

أ- حامض فنيل أسيتك

ب- حامض 2.2 – ثنائي مثيل بنتانويل

جـ- حامض 3- هيدروكسي بيوتانويك

د- حامض هكسانويك

هـ- حامض بارامثيل بنزويك

6- أكتب معادلات تفاعل حامض بيوتانوك – ان وجدت – مع كل من :

أ- محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي

ب- $SOCl_2$

ج- HCl , CH_3OH

د- الأمونيا ثم التسخين ز

هـ- PBr_3

و- H_2O / H^+

7- مركب (أ) صيغته الجزيئية (C_3H_7Cl) يتفاعل مع **NaOH** مكوناً المركب (ب) C_3H_6 . وجد أن (ب) يزيل لون محلول البروم في رابع كلوريد الكربون مكوناً (جـ) . وعند تفاعل (أ) مع (**Mg**) في الأيثر الجاف ومن ثم معاملة الناتج مع ثاني أكسيد الكربون وأخيراً بالماء يتكون المركب (د) صيغته الجزيئية $C_4H_8O_2$. عند إضافة (د) الي محلول بيكربونات الصوديوم يحدث أزيز وخروج فقاعات غازية من الإناء . أكتب المعادلات والصيغ التركيبية لكل من أ ، ب ، ج ، د .

8- أكتب ناتج تفاعل كلوريد الأستيل مع كل من الكواشف التالية :

أ- H_2O

ب- $AgNO_3 / H_2O$

جـ- CH_3CH_2OH وقاعدة

د- زيادة من الأمونيا (NH_3)

هـ- $C_6H_5CH_3$ وكلوريد الألمونيوم .

و- $(CH_3CH_2)_2Cd$

ز- $(CH_3)_2CuLi$

ح- زيادة من CH_3NH_2

ط- CH_3CO_2H وقاعدة محفزة

ي- H_2 ، Pd

9- أكتب ناتج تفاعل أنهايدريد الأسيتيك مع كل من الكواشف التالية

أ- NH_3

ب- H_2O

جـ- CH_3CH_2OH

د- $C_6H_5NHCH_3$, $AlCl_3$

هـ- زيادة من $CH_3CH_2NH_2$

ز- زيادة من $(CH_3CH_2)_2NH$

10- أكتب معادلة تفاعل بروبيوتان الأثيل مع كل من الكواشف التالية ك

أ- H_2O وحامض H_3^+O

ب- CH_3NH_2

جـ- CH_3CH_2MgBr

د- $LiAlH_4$ ومن ثم H_2O

هـ- أوكتانوا H^+ محفز

و- هيدروكسيد الصوديوم المائي .

11- ارسم التراكيب الفراغية للمركبات (أ – ز) في سلسلة التفاعلات التالية :

R – (-) – 2 - بيوتانول $\xrightarrow{PB_3}$ C_4H_9Br (أ) $\xrightarrow{NaCN}$ C_5H_9N (ب)

C_5H_9N (ب) $\xrightarrow{2H_2O/H^+}$ $C_5H_{10}O_2$ (جـ)

$C_5H_{10}O_2$ (جـ) $\xrightarrow{LiAlH_4}$ $C_5H_{10}O$ (د) $\xrightarrow{PB_3}$ $C_5H_{11}Br$ (هـ)

$C_5H_{11}Br$ (هـ) $\xrightarrow{\text{Mg}\ \text{أيثر جاف}}$ $C_5H_{11}MgBr$ (و) $\longrightarrow$ $C_6H_{12}O_2$ (ز)

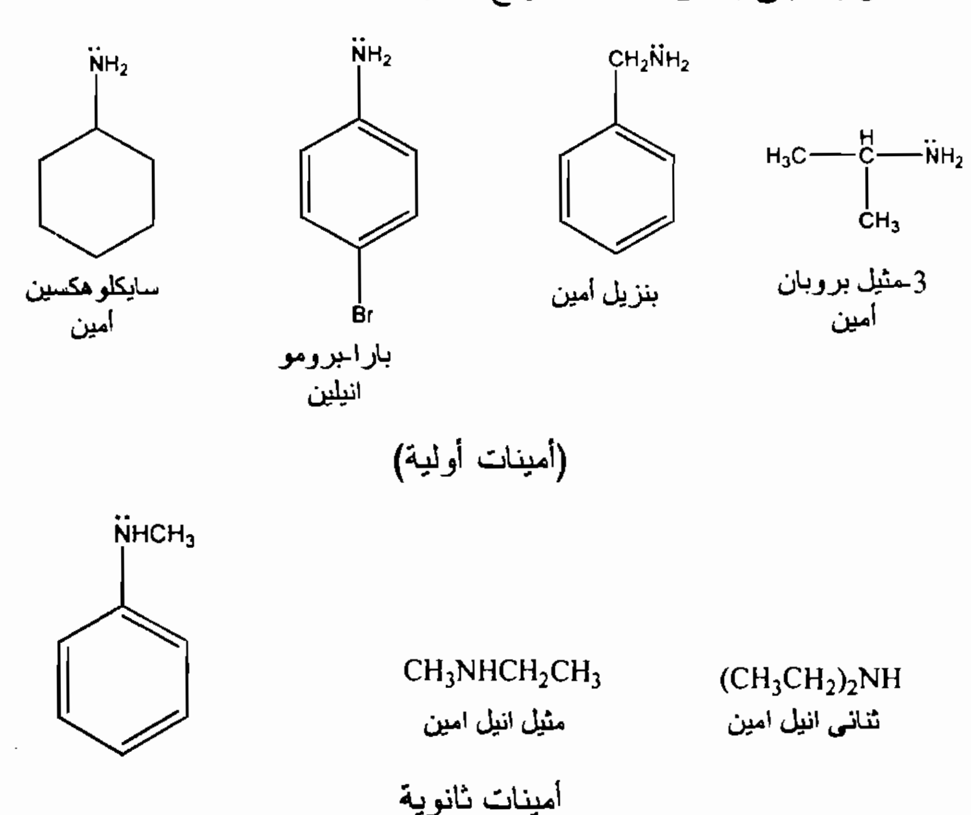
الباب العاشر

الأمينات

الامينات Amines

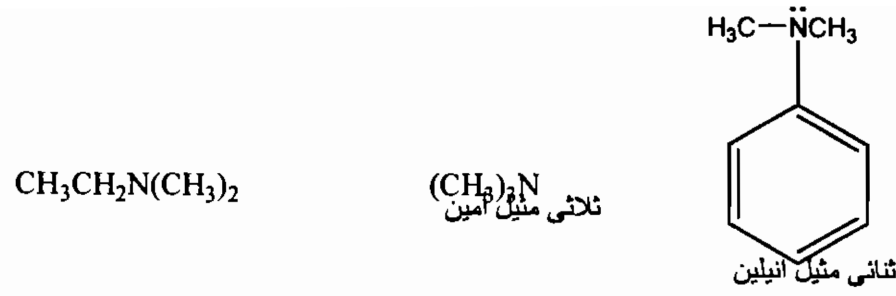
الامينات هى مشتقات للامونيا حلت محـــل ذرة هيـــدروجين واحـــدة بمجموعة الكيل أو أريل (مجموعة اروماتية) أو اكثر وتصنف الامينات حسب عدد المجاميع المعوضة على النتروجين الى امينـــا اوليـــة RNH_2 وثانويـــة $RNHR`$ وثالثية $R—N(R)—R$

وفيما يلى بعض الامثلة لأنواع الامينات الثلاثة :



(أمينات أولية)

أمينات ثانوية



أمينات ثالثية

بالاضافة الى الامينات توجد مركبات عضوية مشابهة لأملاح الامونيوم اللاعضوية تسمى بالمركبات الامونيوم الرباعية حيث عوضت ذرات الهيدروجين الاربعة فى شق الامونيوم باربع مجاميع الكيل :

$(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_3\ \overset{-}{Br}$ $\qquad$ $CH_3CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_2\ \overset{-}{O}H$ $\qquad$ $(CH_3)_2\overset{+}{N}\underset{-}{Cl}$

تركيب جزيئة الامين

لقد تطرقنا الى الشكل الهرمى لجزيئة الامونيا عند دراستنا للمدارات الجزيئية فى مركبات الكربون والأوكسجين والنتروجين .

وللأمينات تراكيب مشابهة لتركيب الامونيا وتختلف فقط بصورة طفيفة فى قيم زوايا الروابط .

NH_3 (H–N–H 107°) $\qquad$ CH_3NH_2 (H–N–H 105°, H_3C–N–H 112°) $\qquad$ $(CH_3)_3N$ (108°, 108°)

مثيل امين $\qquad$ ثلاثى مثيل أمين

التسمية :

فى التسميات الشائعة تسمى الامينات الاولية ب الكيلات الامين (alkylamines) .

وعند تطبيق قواعد (IUPAC) فى تسمية الأمينات نختار أطول سلسلة كربون مستمرة تحتوى على مجموعة الامين . وتسمى الامينات كمشتق الهيدروكربون المقابل . أما مجموعة الأمين (NH_2) فتسمى أمينو (amino) فى بداية الاسم أو أمين (amine) اذا كان ينتهى بها الاسم

$$H_3C-\underset{H}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2NH_2$$

3-مثيل بيوتان امين

3-مثيل أمينوبيوتان

ومعظم الامينات الثانوية والثالثية تسمى بنفس الطريقة العامة . فأسمائها الشائعة تعرف بأسماء المجاميع العضوية المرتبطة بمجموعة الامين فإذا كانت متشابهة فيوضع ثنائى (أو ثانى) - أو ثلاثى (أو ثالث) امام المجموعة المكررة . وعند اتباع قواعد (IUPAC) تستعمل N- للدلالة على موقع المجاميع المرتبطة بالنتروجين .

$$H_3CH_2C-\underset{H}{\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2CH_3$$

N-مثيل -3-اثيل امينوبنتان

<u>الخواص الفيزيائية :</u>

تظهر الأمينات مثل الكحولات (خاصة الامينات ذات الوزن الجزيئى المنخفض) خاصية الترابط الهيدروجينى ولكن قوة الروابد الهيدروجينية (N- N ....H) تكون أقل من الروابط الهيدروجينية فى مركبات الأوكسجين (O-

H....O) والسبب يعود الى اختلاف السالبية الكهربائية بين الاوكسجين الاعلى سالبية كهربائية من النتروجين .

ان الامينات الاولية والثانوية تكون روابط هيدروجينيـــة قويـــة بـــين جزيئاتها (روابط هيدروجينية بينية) ويتوقع اذن ان تكون درجـــات غليانهـــا اعلى من الهيدروكربونات المماثلة فى وزنهـــا الجزيئـــى ولكـــن أقـــل مـــن الكحولات ذات الوزن الجزيئى المشابه)

الروابط الهيدروجينية بين جزئيات الأمين

أما الامينات الثالثية فليس لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينيـــة بين جزيئاتها . ونتيجة لذلك فإن الامينات الثالثية تغلى فى درجات حرارة أقل من الامينات الاولية أو الثانوية التي لها نفـــس الاوزان الجزيئيـــة تقريبـــا . والامينات ذات الاوزان الجزيئية المنخفضة تذوب بصورة جيدة فـــى المـــاء بسبب قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء .

فى الامينات الاولية والثانوية

$$R'R''RN\cdots H-\ddot{O}-H\cdots NRR'R''$$

فى الامينات الثالثية

ويوضح الجدول التالى الخواص الفيزيائية لبعض الامينـــات وتســلك الامينات كقواعد لويس لوجود المزدوج الالكترونى غيــر المشـــترك علـــى النتروجين (مثل جميع الذرات التى تحتوى على مــزدوج الكترونـــى غيـــر رابط). إن النتروجين أقل سالبية كهربائية من الاوكسجين لذلك فإن للأمينات قابلية اكبر من الكحولات لتقبل البروتون

اقل قاعدية $CH_3OH \quad + \quad H^+ \quad \rightleftharpoons \quad CH_3\overset{+}{O}H_2$ اكثر حامضية

اكثر قاعدية $CH_3NH_2 \quad + \quad H^+ \quad \rightleftharpoons \quad CH_3\overset{+}{N}H_3$ اقل حامضية

فعند اذابة مركب امينى فى الماء نحصل على الاتزان التالى

$$RNH_2 \quad + \quad H_2O \underset{K_a}{\overset{K_b}{\rightleftharpoons}} R\overset{\oplus}{N}H_3 \quad + \quad \overset{\ominus}{O}H$$

ويعبر عن ثابت القاعدية K_b

$$K_b = \frac{[R\overset{+}{N}H_3]\,[\bar{O}H]}{[RNH_2]}$$

فكلما كانت قيمة K_b اكبر كانت قابلية الامين على تقبل البروتون اكبر [القاعدية تكون اعلى لأن تركيز ايونات OH^- يكــون اعلـــى] . والاتـــزان العكسى يمثل تفكك ايون الامونيوم الى الامين والماء (أى ثابت الحموضـــة) ويعبر عنه ب :

$$K_a = \frac{[RNH_2][H_3\overset{+}{O}]}{[R\overset{+}{N}H_3]}$$

الخواص الفيزيائية للامينات

الامينات	الوزن الجزيئى	درجة الانصهار	درجة الغليان
CH_3NH_2	31	94-	6.3-
$CH_3CH_2NH_2$	45	81-	16.6
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	59	8.3-	47.7
$(CH_3)_2CHNH_2$	59	9.5-	32
$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	73	49-	77.8
$(CH_3)_3CNH_2$	73	68-	44.4
$CH_3(CH_2)_4NH_2$	87	55-	104
$CH_3(CH_2)_5NH_2$	101	19-	130
$CH_3(CH_2)_6NH_2$	115	18-	157
$CH_3(CH_2)_7NH_2$	129	صفر	180
$CH_3(CH_2)_8NH_2$	143	1-	202
$CH_3(CH_2)_9NH_2$	157	17	221
$(CH_3)_2NH$	45	93-	7.4
$(CH_3CH_2)_2NH$	73	48-	56.3
$(CH_3CH_2CH_2)_2NH$	101	60-	159
$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2NH$	159	117-	2.9
$(CH_3)_3N$	59	94-	155
$(CH_3CH_2)_2NH$	101		213
$(CH_3CH_2CH_2)_3N$	143		
$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3N$	185		

والاتزان فى المعادلة السابقة ينزاح الى اليمين أو الـــى اليســـار حسب قيم K_b, K_a وتربطهما العلاقة التالية :

$$K_b\, K_a = 10^{-14}$$

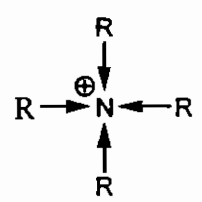
$$pK_a + pK_b = 14$$

هذه العلاقة تشبه العلاقة التى تعبر عن التفكك الذاتى للماء

$$K_w = 10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

فعند مقارنة ثابت القاعدية (K_b) للامينات نجد ان الامينـــات الاوليـــة تكون اكثر قاعدية من الامونيا وتزداد القاعدية بزيادة عدد مجـــاميع الالكيـــل المرتبطة بالنتروجين . ويمكن تفسير هذه الظاهرة بدفع مجموعـــة الالكيـــل للالكترونات نحو ذرة النتروجين (تأثير الحث) . ويبدو هذا التأثير واضحاً فى ثبات آيونات الأمونيوم الرباعى (يطلق هذا التعبير لآيون الامونيوم المـــرتبط بأربعة مجاميع من الالكيل) حيث يستقر الايون الموجـــب بانتشـــار الشـــحنة الموجبة نتيجة دفع الالكترونات نحوها من قبل مجاميع الالكيل :



[مجاميع الالكيل تثبت الايون لنشرها على مساحة اكبر]

وتظهر دراسة قاعدية الامينات فى الحالة الغازية انها تزداد مع زيادة عدد مجاميع الالكيل .

$$NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$$

والجدول التالى يحتوى على ثوابت القاعدية لبعض الامينات وثوابت الحامضية لآيونات الامونيوم المقابلة :

قاعدية بعض الامينات

الامين	pK_b	ايون الامونيوم	pK_a
NH_3	4.76	NH_4^+	9.24
CH_3NH_2	3.38	$CH_3N_3^+$	10.62
$CH_3CH_2NH_2$	3.36	$CH_3CH_2N^+H_3$	10.68
$(CH_3)_3CNH_2$	3.32	$(CH_3)_3CN^+H_3$	10.73
$(CH_3CH_2)_2NH$	3.06	$(CH_3CH_2)_2N^+H_2$	10.94
$(CH_3)_3N$	4.21	$(CH_3)_3N^+H$	9.79
$(CH_3CH_2)_3N$	3.25	$(CH_3CH_2)_3N^+H$	10.75

لكن ترتيب الامينات السابق لا ينطبق على المحاليل المائية لهذه الامينات . ففى المحاليل تتكون ايونات الامونيوم للامينات الاولية والثانوية ثابتة بسبب ذوبانيتها الاعلى من الايونات المتكونة من الامينات الثالثية . لذلك تكون الامينات الثالثية اقل قاعدية من الامينات الثانوية المقابلة فى المحاليل المائية . ان جزيئات الامينات الاولية والثانوية تتكتل بسهولة مع جزيئات الماء عن طريق الروابط الهيدروجينية .

تحضير الامينات

أ- الكلة الامونيا أو الامينات الأخرى

تتكون املاح الامينات الاولية من تفاعل هاليدات الالكيل مع الامونيا عن طريق تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة . ومعاملة ملح الامونيوم الناتج مع قاعدة تحصل على الامين الاولى كما يلى :

$$NH_3 + R-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \longrightarrow R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{\oplus}{N}H_3 \xrightarrow{\overset{\ominus}{O}H} R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-NH_2$$

امونيا   هاليد الكيل   ملح الامونيوم   امين أولى

وبسبب قاعدية الامونيا أو الامينات الناتجة (أقوى قواعد لويس من الكحولات المقابلة) فأنها تتفاعل بشدة مع الهاليدات ويتكرر التفاعل بين الامين الناتج والهاليد ويكون منافساً للامونيا لأن الامين هذا يكون أكثر قاعدية من الامونيا . ان تكرار الالكلة يقلل من اهمية هذا التفاعل فى تطبيقه لتحضير الامينات بشكل عام .

$$C_2H_5Br + \ddot{N}H_3 \longrightarrow C_2H_5\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Br}$$

$$C_2H_5\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Br} + \ddot{N}H_3 \rightleftharpoons C_2H_5\ddot{N}H_2 + \overset{+}{N}H_4\overset{-}{Br}$$

$$C_2H_5\ddot{N}H_2 + C_2H_5Br \longrightarrow (C_2H_5)_2\overset{+}{N}H_2\overset{-}{Br}$$

$$(C_2H_5)_2\overset{+}{N}H_2\overset{-}{Br} + \ddot{N}H_3 \rightleftharpoons (C_2H_5)_2\ddot{N}H + \overset{+}{N}H_4\overset{-}{Br}$$

$$C_2H_5\ddot{N}H_2 + C_2H_5Br \longrightarrow (C_2H_5)_3\overset{+}{N}H\overset{-}{Br}$$

وبأستمرار التفاعل يتم تعويض جميع ذرات هيدروجين الامونيا حيث يتكون اخيراً الامين الثالثى ومن ثم الملح الرباعى .

ويمكن ايقاف التفاعل عند مرحلة تكوين الامين الاولـــى وذلـــك باستعمال كميات فائضة من الامونيا. وكما يلاحظ ذلك مـــثلا فـــى تحضـــير حامض α-أمينواستيك – الحامض الامينى المعروف ب الآلانين alanine)

$$\ddot{N}H_3 + H_3C-\underset{Br}{\overset{H}{C}}-CO_2H \longrightarrow H_3C-\underset{NH_2}{\overset{H}{C}}-CO_2^{\ominus}NH_4^{\oplus}$$

كميات زائدة (70 ضعف) ملح الامونيوم للالانين

ب- تفاعلات الأختزال

تحتوى عدة مجاميع فعالة على النتروجين (مثل مجموعة الازيد N_3– (azide) ومجموعـــة النتـــرو NO_2– (nitro) والســـيانيد CN (cyanide) والاوكزيم NOH= (oxime)). وبواسطة تفاعلات التعويض الباحثـــة عـــن النواة SN_2 يمكن ادخال هذه المجاميع العضوية (مع الهاليدات مثلاً) . ويـــتم الحصول على مجموعة الامين وذلك باختزال هذه المجاميع أمـــا بكواشـــف مختزلة مثل هيدريد الالمنيوم الليثيوم ($LiAlH_4$) أو بالهدرجة المحفزة .

1- اختزال أزيدات الالكيل

تتفاعل هاليدات الالكيل مع ايون الازيد N_3^- عن طريـــق التعـــويض الباحث عن النواة SN_2 نحصل على ازيـــدات الالكيـــل . ويمكـــن اختـــزال مجموعة الازيد بواحدة من عدة طـــرق معروفـــة الا ان اســـتعمال هيدريـــد الالمنيوم الليثيوم أو الهدرجة المحفزة هى من الطرق المريحة للحصول على مجموعة الامين .

$$CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCH_3 + \overset{\oplus}{Na}\overset{\ominus}{N_3} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{N=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}}{|}}{C}HCH_3$$

أزيد الصوديوم — 2-بنتيل ازيد

$$\downarrow LiAlH_4$$

$$CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}HCH_3$$

2-بنتيل أمين

2- اختزال مركبات النترو

يمكن الاستفادة من هذه الطريقة فى تحضير الامينات الاروماتية حيث يمكن الحصول على مركبات النترو الاروماتية بسهولة بواسطة تفاعل النيترة وبسبب صعوبة الحصول على مركبات النترو الاليفاتية عن طريق تعـويض الباحث عن النواة فإن هذه الطريقة تصبح أقل فائدة فى تحضـير الامينـات الاليفاتية . ويتم اختزال مجموعة النيترو بواسطة مزيج من بـرادة الحديـد وكبريتات الحديدوز فى محلول حامضى أو الحديد فقط كما يلى :

$$HOH_2C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-NO_2 \xrightarrow[H_2O,\ H_2SO_4]{Fe/FeSO_4} HOH_2C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-NH_2$$

$$\text{2,4-dinitrotoluene } (CH_3,\ 2\text{-}NO_2,\ 4\text{-}NO_2) + Fe \xrightarrow[C_2H_5OH]{HCl} \text{2,4-diaminotoluene } (CH_3,\ 2\text{-}NH_2,\ 4\text{-}NH_2)$$

وتستعمل بعض الكواشف المختزلة مجموعة نترو واحدة فى المركبات ثنائية النترو بصورة انتقائية . ويستعمل لهذا الغرض كبريتيد الهيدروجين فى

محلول الامونيا المائى أو الكحولى . ويجب قياس كميات الكبريتيد بدقـــة وحذر لأن استعمال فائض من الكبريتيد قد يؤدى الى اختزال مجموعة النترو الأخرى .

$$\text{m-}C_6H_4(NO_2)_2 \xrightarrow[NH_3/C_2H_5OH]{H_2S} \text{m-}NO_2C_6H_4NH_2$$

بالاضافة الى الحديد يمكن ايضا استعمال المحاليل الحامضية لفلـــزى الزنك والقصدير أو املاحهما مثل كلوريد القصدير $SbCl_2$.

3- اختزال مركبات النتريك (nitriles)

يمكن الحصول على مركبات النتريل بواسطة استبدال مجموعة الهاليد بمجموعة سيانيد (نتريك) فى هاليدات الالكيل .

$$CH_3CH_2CH_2Br \quad + \quad \overset{+}{Na}\overset{-}{CN} \longrightarrow \quad H_3CH_2CH_2C{\equiv}N$$

ويتم اختزال النتريلات بواسطة الهدرجة المحفزة أو بواسطة هيدريـــد الالمنيوم الليثيوم .

$$C_6H_5{-}C{\equiv}N \quad + \quad LiAlH_4 \xrightarrow[H_2O]{\text{ايثر}} C_6H_5{-}CH_2NH_2$$

عن اتباع طريقة الهدرجة المحفزة قد تتكون نسبة من الامين الثـــانوى كناتج عرضى وذلك لان جزءاً من جزيئات الايمينات (imines) – النـــاتج الوسطى – تتفاعل مع الامين الاولى المتكون فى الخطوة الاولى .

$$1- \quad RC{\equiv}N \quad + \quad H_2 \longrightarrow RCH{=}NH$$

$$RCH{=}NH + H_2 \longrightarrow RCH_2NH_2$$ -2

3- جزءا من جزيئات الايمين تتفاعل مع الامينات الاولية الناتجة

$$RCH{=}NH + RCH_2NH_2 \longrightarrow RCH{=}NCH_2R + NH_3$$

$$RCH{=}NCH_2R + H_2 \longrightarrow RCH_2NHCH_2R$$ -4

ويمكن التغلب على هذا التفاعل الجانبى وذلك باستعمال كميات كبيرة من الامونيا عند القيام بعملية الهدرجة حيث يدفع الاتزان فى المعادلة (3) الى اليسار

$$RCN \xrightarrow[EtOH/NH_3]{H_2/Pd/C} RCH_2NH_2$$

امين اولى فقط

ويجب الانتباه عند استعمال مركبات السيانيد الى ان مجموعة السيانيد تحتوى على النتروجين بالاضافة الى الكربون وان هدرجة المجموعة سـوف يؤدى الى زيادة عدد ذرات الكربون فى سلسلة الامين

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow{\bar{C}N} CH_3CH_2CN \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NH_2$$

يحتوى على ذرتين كربون — يحتوى على 3 ذرات كربون

ويمكن ايضاً اختزال مجموعة السيانيد فى مركبـات السـيانوهيدرين (cyanohydrin)

$$\text{Cyclohexanone (C=O)} \xrightarrow{HCN} \text{1-OH-1-CN-cyclohexane} \xrightarrow{LiAlH_4} \text{1-OH-1-}CH_2NH_2\text{-cyclohexane}$$

سايكلوهكسانون — سيانوهيدرن

4- اختزال الاوكزيمات (oximes)

لقد تعرفنا على تحضير الاوكزيمات عند دراستنا لتفاعلات الالديهيدات والكيتونات مع مشتقات الامونيا ومنها المركب : هيدروكسيل امين . وتختزل الاوكزيمات بواسطة هيدريد الالمنيوم الليثيوم أو بواسطة الهيدروجين الى الامينات الاولية . وتعتبر هذه الطريقة من الطرق المهمة لسهولة تحويل الكيتونات والالديهيدات الى اوكزيم .

$$R(X)C{=}O + NH_2OH \longrightarrow R(X)C{=}NOH \xrightarrow[\text{كحول الايثل}]{H_2/Ni} R(X)C(H)NH_2$$

$$H_3CH_2CH_2C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[H_2/Ni\text{-}C]{NH_2OH} CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$$

أمين أولى

ومن المواد المختزلة الاخرى المستعملة فى اختزال مجموعة الاوكزيم هى الصوديوم المملغم (amalgum sodium) أو فلز الصوديوم فى كحول الايثيل .

5- اختزال الايمينات (imines)

عند تكاثف الالديهيدات او الكيتونات مع الامونيا او الامينات الاولية (مشتقات الامونيا) تتكون مركبات تسمى بالايمينات . ويطلق عليها قواعد شيف (Schiff bases) ونحصل على الامينات عند اختزال هذه القواعد بواسطة الكواشف السابقة الذكر .

$$C_6H_5CHO + NH_3 \rightleftharpoons C_6H_5CH{=}NH \xrightarrow{H_2/Ni} C_6H_5CH_2NH_2$$

بنزالديهايد ← أيمين ← بنزاير أمين

ونحصل على نفس النواتج مـــن معاملـــة مـــزيج مـــن مركـــب الكاربونيل والامونيا مع الهيدروجين بوجود عامل محفز مثل فلز النيكل (Ni) . ان هذه الطريقـــة المباشـــرة تســـمى بـــالاختزال الامينـــى (Reductive amination) وهنا ايضا قد يحدث تفاعل عرضى بين المركب الامينى الناتج ومركب الكاربونيل – ليتكون ايمين ومن ثم هدرجة هذا الايمين ينـــتج أمـــين ثانوى .

$$C_6H_5-\underset{H}{C}=O + H_2NCH_2CH_3 \xrightleftharpoons{(-H_2O)} C_6H_5-\underset{H}{C}=NCH_2CH_2$$

$$\xrightarrow{LiBH_3CN/CH_3OH} C_6H_5-CH_2NHCH_2CH_3$$

أمين ثانوى

ويمكن بنفس الاسلوب الذى تمكنا من التغلب على التفاعل الجانبى فى الكلة الامونيا ايقاف هذا التفاعل باستعمال زيادة من الامونيا .

وبناءًا على هذا التفاعل تحضر امينات ثالثية تكون فيها علـــى الاقـــل احدى مجاميع الالكيل – مجموعة مثيل . ويستعمل حامض الفورميك كعامـــل مختزل حيث يتأكسد الى ثانى اكسيد الكربون .

$$(CH_3CH_2)_2\ddot{N}H + H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \longrightarrow (CH_3CH_2)_2\ddot{N}CH_3 + CO_2 + H_2O$$

أمين ثانوى   حامض فورميك

6- اختزال الاميدات amides

يمكن الحصول على الامينات وذلك باختزال الاميدات المقابلـــة وتـــتم عمليات الاختزال أما بالهدرجة أو باســـتعمال هيدريـــد الالمنيـــوم الليثيـــوم $LiAlH_4$

مثال

$$C_6H_5-N(CH_3)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + LiAlH_4 \xrightarrow[H_2O]{ether} C_6H_5-\ddot{N}(CH_3)-CH_2CH_3$$

أمين ثالثى

ج- تحضير الامينات بواسطة تفاعلات الخفض لهوفمان

Hoffmann-degredation

تتفاعل الاميدات غير المعوضة على النتروجين مع محلول البروم أو الكلور فى هيدروكسيد الصوديوم وتتكون أمينات أولية من خلال تفاعل يعرف بتفاعل الخفض لهوفمان

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + Br_2 + 4NaOH \xrightarrow{H_2O} RNH_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

وتظهر لنا من المعادلة أعلاه بوضوح أن مجموعة كربونيل الاميد قد لفظت (بشكل كربونات CO_3^-) وان مجموعةالالكيل اصبحت مرتبطة مباشرة بمجموعة الامين (أى نتروجين المجموعة) . إن الأمينات المحضـــرة بهـــذه الطريقة لا تكون مشوبة بالامينات الثانوية أو الثالثية كما فى تفاعل الالكلة او الاختزال الامينى .

د- تحضير الامينات الاولية بواسطة تفاعل تحضير جابرائيل

(Gabriel synthesis)

تحضر الامينات الاولية النقية بطريقة تـــدعى بتحضـــير جابرائيـــل ويستعمل لهذا الغرض فثال أميد البوتاسيوم (potassium phthalamide).

إن الفحص الدقيق لتركيب الجزيئة هذه يوضح لنا ان للمركب خاصية حامضية وذلك لأن الشحنة السالبة المجنية بعد لفظ البروتون تكون لاموقعية أى أن الأيون السالب الناتج مثبت بالرزوناس

تركيب الرزوناس

ويدخل ايون فثال اميد القاعدى فى تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة مع الهاليدات الاولية .

$$BrCH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow NCH_2CH_2CH_2CH_3$$

ويؤدى التحلل المائى للناتج أعلاه الى تكوين الامين الاولى وحامض الفثاليك .

$$NCH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} + NH_2CH_2CH_2CH_3$$

ولتفاعل جابرائيل تطبيقات مهمة فى تحضير الاحماض الامينيـة والببتيدات.

هـ- أضافة الامونيا والامينات الى الالكينات

عند مزج الالكينات مع الامونيا أو الامينات الاولية أو الثانوية تحت ضغط عالى بوجود محفز مثل املاح الكوبلت ، نحصل على الامينات الاولية أو الثانوية او الثالثية :

$$H_3C-\underset{H}{C}=CH_2 \quad + \quad CH_3NH_2 \xrightarrow[\text{ضغط}]{\text{أملاح الكوبلت}} H_3C-\underset{H}{\overset{NHCH_3}{C}}-CH_3$$

تفاعلات الامينات

إن تفاعلات الامينات هذه والتى تعتبر الاساس لكيمياء الامينات ترجع الى قابلية نتروجين مجموعة الامين الى مشاركته لمزدوجة الالكترونى غيـر المشترك :

1- يسلك هنا كقاعدة

$$>N: \; + \; H^+ \rightleftharpoons \; >\overset{+}{N}-H$$

2- يسلك هنا ككاشف باحث عن النواة فى تفاعلات الالكلة

$$>N: \; R-CH_2-Br \longrightarrow \; >\overset{+}{N}-CH_2R \; + \; Br^-$$

3- يسلك هنا كاشف باحث عن النواة فى تفاعلات الاسيلة

$$-\underset{H}{N}: \; R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow[(-HCl)]{} \; >\overset{+}{N}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$$

أ- تحويل الامينات الى الاميدات

ان الامونيا تتفاعل مع هاليدات احماض الكربوكسـليك والسـلفونيك وتتكون الاميدات مع خلال احلال الامين محل الكلوريد (Cl) وبنفس الطريقة تتكون اميدات معوضة من تفاعل الامينات الاولية والثانوية مـع كلوريـدات الحامض .

$$R\ddot{N}H_2 + R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \longrightarrow R\ddot{N}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$$

$$R\ddot{N}H_2 + C_6H_5SO_2Cl \longrightarrow R\ddot{N}HSO_2C_6H_5$$

وأما الامينات الثالثية وعلى الرغم من قاعديتها فلا يمكنها ان تتفاعـل لعدم استطاعتها فقد بروتون بعد ارتباطها بكربون مجموعة كاربونيل الاسيل أو بكبريت مجموعة السلفونيك (SO_2^-) . ويبدو هنا ان قاعدية المركب فقـط لا يكفي وحدها لحدوث التفاعل ولكن يجب ان يمتلك ذرة هيدروجين مرتبطة بالنتروجين ايضا.

$$\text{لا تفاعل} \xleftarrow{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl} R-\underset{R''}{\underset{|}{N}}-R' \xrightarrow{RSO_2Cl} \text{لا تفاعل}$$

ويستعمل تفاعل الامينات مع كلوريد السلفونيك في تكوين السلفوناميد ككشف كيميائي للتمييز بين الانواع الثلاثة للامينات ويسـمى هـذا بكشـف هنزبرك (Hinsberg test) ويتم الكشف في خطوتين :

ففي الخطوة الأولى يمزج الامين مـع كلوريـد البنـزين سـلفونيل (benzenesulfonyl chloride) وبوجود من هيدروكسيد البوتاسيوم ومـن ثم وبعد اكتمال التفاعل يحمض المزيج بحامض الهيدروكلوريك . ولكل مـن

الامين الاولى والثانوى والثالثى تفاعل خاص به وقبل توضيح خطـوات التفاعل لكل نوع من الامينات لنتفحص تركيب السلفوناميد الناتج من تفاعـل امين اولى مع كلوريد النبزين سلفونيل .

$$R-NH_2 + Cl-SO_2-C_6H_5 \xrightarrow[(-HCl)]{(OH)} R-NH-SO_2-C_6H_5$$

إن ذرة الهيدروجين على نتروجين السـلفوناميد النـاتج لهـا صـفة حامضية ويتأين السلفوناميد فى محيط قاعدى بسهولة ويستطيع ان يدخل فـى تفاعلات حامض – قاعدة مع الهيدروكسيد الفائض مكوناً ملـح ذائـب فـى المحيط المائى القاعدى .

$$R-NH-SO_2-C_6H_5 + KOH \longrightarrow R-\overset{\ominus}{N}(K^{\oplus})-SO_2-C_6H_5$$

ملح البوتاسيوم ذائب فى الماء

ان سبب حامضية الهيدروجين هنا يعود الى تـأثير مجموعـة SO_2 الساحبة للالكترونات القوية – ان ذرتى أوكسجين مجموعة SO_2 على سالبية كهربائية من نتروجين السلفوناميد ، لذلك فإن الكترونى الترابط للرابطة (H– N) تكون أقرب الى النتروجين لان اتجاه الاستقطاب يكـون باتجـاه ذرتـى الاوكسجين مما يجعل ارتباط ذرة الهيدروجين بالنتروجين ضـعيفاً وتتـأين بصورة تامة فى المحيط القاعدى ويتحول السلفوناميد الى ملح ذائب فى الماء.

وتتفاعل الامينات الثانوية مع كلوريد البنزيل سـلفونيل فـى محـيط قاعدى (هيدروكسيد البوتاسيوم) مكوناً سلفوناميد N–C–N ثنائى التعـويض غير الذائب (تكون راسب فى الخطوة الأولى من الكثف) ان السلفوناميد ثنائى

التعويض الناتج لا يذوب فى محلول KOH المائى لانه لا يحتوى على ذرة هيدروجين حامضية وتحميض المحلول لا يؤدى الى أى تغيير (الخطـــوة الثانية من الكشف) حيث يبقى السلفوناميد كما هو

$$R_2N{-}H + Cl{-}SO_2{-}Ar \xrightarrow[(-HCl)]{} R_2\ddot{N}{-}SO_2{-}Ar$$

سلفوناميد ثنائى التعويض لا يحتوى
على هيدروجين حامض لا يتفاعل
مع القاعدة راسب غير ذائب

اضافة HCl ← لا يؤدى الى تغير يبقى الراسب كما هو

أما الأمين الثالثى فله قابلية ذوبان ضعيفة فى الماء (لا يذوب بالمـــاء لعدم استطاعة الامينات الثالثية على تكوين روابط هيدروجينية مـــع المـــاء). وعند مزجه مع كلوريد البنزين سلفونيل وهيدروكسيد البوتاسيوم لا يحدث اى تغير اى لا يتفاعل . اما اذا حمض المحلول بحامض الهيدروكلوريك فيـــذوب الامين الثالثى لتحوله الى ملح الامونيوم .

$$RR'R''N + C_6H_5SO_2Cl \not\longrightarrow$$

لايحدث تفاعل
يبقى بدون تغير

$$RR'R''N \xrightleftharpoons{HCl} RR'R''\overset{+}{N}H\ \overset{-}{Cl}$$

ملح امونيوم
ذائب فى الماء

ب – تفاعلات الامينات مع حامض النتروز (Nitrous acid HNO_2)

1- تفاعل الامينات الاليفاتية

ان حامض النتروز ضعيف وغير مستقر ويحضر عادة بصورة أنية في مزيج التفاعل وذلك بمعاملة نتريت الصوديوم ($NaNO_2$) مع حامض قوى .

$$HCl + NaNO_2 \longrightarrow HONO + NaCl$$

$$H^+ + NaNO_2 \longrightarrow HONO + Na^+$$

ويتفاعل حامض النتروز مع الامينات الاليفاتية والاروماتية وبطريقة مختلفة . ويمكن الاعتماد على هذا التفاعل في التميز بين الامينات الاولية والثانوية والثالثية .

تتفاعل الامينات الاولية والاليفاتية مع حامض النتروز وتتكون أملاح الرايزونيوم الاليفاتية . وبما أن هذه الاملاح غير مستقرة حتى فى الدرجات الحرارة المنخفضة فأنها تتجزأ بصورة تلقائية بفقدها جزيئة نتروجين وتكون مزيجا من الالكين والكحول والهاليد عبر تفاعل ايون الكربوكاثيون الناتج الوسطى من مختلف الايونات السالبة :

$$R-NH_2 + NaNO_2 + HX \xrightarrow[(H_2O)]{(HONO)} \left[R-\overset{+}{N}\equiv N:\ \overset{-}{X}\right]$$

ملح ديازونيوم اليفاتى (ضئيل الثبات)

$$\downarrow -N_2$$

$$R^+ + X \longrightarrow$$ كحولات وهاليدات الكيل كاربوكاتيون

وتتبع ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :

$$HO-N=O \rightleftharpoons H_2\overset{+}{O}-N=O$$

1- تفاعل حامض النتروز الضعيف مع بروتون .

$$H_2\overset{+}{O}-N=O \rightleftharpoons H_2O + \overset{+}{N}O$$

2- لفظ جزيئة ماء وتكوين ايون نتروزنيوم (Nitrosonium)

$$R-\ddot{N}H_2 + \overset{+}{N}=O \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_2-N=O \xrightarrow{-H^+} R-\overset{H}{N}-N=O$$

نتروزامين

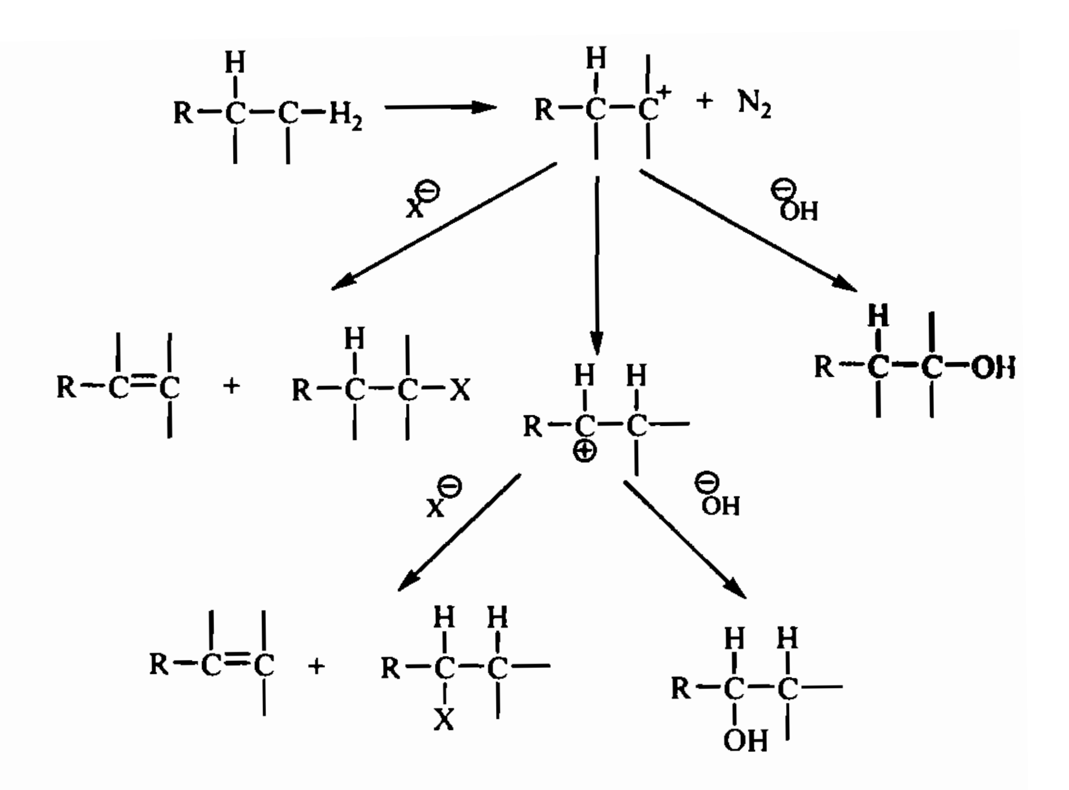
3- يتفاعل الامين القاعدى مع ايون النتروزنيوم (كاشف باحث عـن النواة) ليعطى مشتق النتروز للأمين الاولى .

$$R-\overset{H}{N}-N=O \rightleftharpoons R-N=N-OH$$

4- توتومرة الجزيئة الى مشتق دايزو

$$R-N=N-OH + H \rightleftharpoons R-N=N-\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons R\overset{+}{N}_2 + H_2O$$

5- بروتنة (Protonation) الناتج من الخطوة ، يؤدى الـــى تكـــون ايون الكيل دايزونيوم . ومن ثم يعانى الايون الموجب التفاعلات التالية



مثال

$$CH_3CH_2CH_2NH_2 \;+\; NaNO_2 \;+ HCl \xrightarrow{H_2O} [CH_3CH_2CH_2CH_2-\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{N}:]$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2\underset{+}{C}H_2$$

$$CH_2{=}CHCH_2CH_3 \;+\; H_3CHC{=}CHCH_3 \;+\; CH_3CH_2CH_2CH_2OH \;+$$

س وترانس

$$H_3CH_2C-\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 \;+ CCH_2CH_2CH_2Cl \;+\; H_3CH_2C-\underset{Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

أما تفاعل الامينات الثانوية مع حامض النتروز فينتج N– نيتروزأمين (N-nitrosamine) حيث تفصل بشكل سائل أصفر من مزيج التفاعــل لا يذوب فى حامض HCl .

$$(CH_3)_2\ddot{N}H + NaNO_2 + HCl \longrightarrow (CH_3)_2\ddot{N}-N=O$$

وتشبه خطوات ميكانيكية التفاعل الاولى نفس الخطـوات 1 ، 2 ، 3 لتفاعل الامينات الاولية مع حامض النتروز . ولا تحدث بعد ذلـك توتـومرة لان نتروجين مجموعة الامين فى النتروزأمين لا يحتوى على ذرة هيدروجين لذلك يتوقف التفاعل عند مرحلة تكوين النتروزأمين .

أن الامينات الثالثية الاليفاتية لا تتفاعل مع حامض النتروز ولكن قـد تتفاعل تحت ظروف معينة ويكون الناتج ملح الامونيوم والنتروزنيوم

$$3R_3N: + HX + NaNO_2 \;=\!=\; R_3\overset{+}{N}HX \quad + \quad R_3\overset{+}{N}-N=O\ X^-$$

ملح الامونيوم   ملح النتروزونيوم

2- تفاعل الامينات الاروماتية

تكون الامينات الاولية الاروماتية بعكس الاليفاتية امـلاح دايزونيـوم مستقرة فى محاليل مائية وفى درجة صفر -5م . وتعتبر هذه الاملاح مفيـدة جدا فى تحضير مشتقات المركبات الاروماتية وذلك لسهولة تعويض مجموعة الدايزونيوم بمجـاميع فعالـة مختلفـة تتضـمن الهاليـدات (F, Br, I, Cl) والنايتريل أو السيانيد (CN) والهيدروكسيل (OH) والهيدروجين (H).

$$G\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + HO-N=O + HCl \longrightarrow G\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{+}{N}\equiv\ddot{N}\ \bar{C}l + 2H_2O$$

أن G تمثل مجموعة معوضة على حلقة البنـزين وارتباطهـا بهـذه الطريقة بالحلقة يدل على احتمال وجود هذه المجموعة فى أى مـن المواقـع المتوقعة على حلقة البنزين : أرثو ، بارا أو ميتا .

أما الامينات الاروماتية الثانوية فأنها عند تفاعلها مـــع حـــامض النتروز تنتج مركبات N– نتروزأمين تماماً مثل الامينات الاليفاتية الثانويـــة حيث تنفصل من مزيج التفاعل بشكل سائل زيتي أصفر لا يذوب فيحـــامض HCl.

$$C_6H_5-\ddot{N}H(CH_3) \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} C_6H_5-\ddot{N}(CH_3)-N=O$$

N–نتروزو–—Nمثيل انيلين

لقد ثبت ان لمركبات N–نتروز أمين علاقة ببعض أمراض السرطان وتعتبر من المواد المولدة للسرطان الفعالة . ويتوقع وجود مثل هذه المركبات في اللحوم المعاملة مع نتريت الصوديوم حيث يضاف الى اللحوم المحفوظـــة المعلبة مثل لحم البقر والمحفوظة مثل السجق والبسطرة) لمنع نمو البكتريا . وكذلك للمحافظة على اللون الطبيعي الاحمر من التحول الى اللون البنـــي . ويؤدي تأثير الحرارة أو وجود الأحماض الى تفاعل نتريت الصـــوديوم مـــع مجاميع الامين الموجودة في بروتينات اللحوم منتجة بـــذلك مركبـــات –N– نتروز أمين .

لقد تحقق ايضا في الاونة الاخيرة من وجود مركبات N–نتـــروزأمين في دخان السجائر. وقد أوضحت الدراسات فـــي هـــذا المجـــال ان الكميـــة المستنشقة من N–نتروز ثنائي مثيل أمين من قبل مدخن لعلبة سجائر واحـــدة (عشرون سيجارة) يعادل 0.8 مايكرو جرام ويمكـــن توضـــيح تكـــون هـــذا المركب بالمعادلة التالية :

$$(H_3C)_2\ddot{N}H + NaNO_2 + HCl \longrightarrow (H_3C)_2\ddot{N}-N=O$$

N-نتروزو مثيل امين

تتفاعل الامينات الثالثية مع حامض النتروز لتكون مركبات C- نتروز الاروماتية ويحدث ذلك من خلال تفاعل التعويض لموقع البـــارا مـــن الحلقة الاروماتية وهى مركبات تذوب فى حامض HCl معطية لونا برتقالى ولكنها عند اضافة القاعدة يتحول لونها الى أخضر .

$$C_6H_5N(CH_3)_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} p\text{-}ON\text{-}C_6H_4N(CH_3)_2$$

بارا-نتروز N-N ثنائى مثيل انلين

ج- تفاعلات التعويض لاملاح الدينرونيوم

ان املاح الدايزونيوم الاروماتية تعتبر نواتج وسيطة مهمة لتحضـــير مركبات اروماتية مختلفة وتستخدم أملاح الدينرونيوم فى تحضير العديد مـــن المركبات مثل البنزين – الفينول – هاليدات البنزين والنيتروبنزين ومركبات أخرى عديدة .

1- تفاعل ساندماير (Sandmyer) احلال Br أو Cl أو سانيد محـــل مجموعة الدايزونيوم

يمكن احلال الكلور أو البروم او السيانيد (CN–) محـــل مجموعـــة الدايزونيوم مع كلوريد أو سيانيد النحاسوز وتسمى هذه التفاعلات نسبة الـــى العالم ساندماير . لنأخذ مثالاً يظهر لنا أهمية هذه التفـــاعلات . ان محاولـــة الحصول على ميتا بروموطولوين (7) عن طريـــق التفاعـــل الباحـــث عـــن الالكترونات المباشر تكون مستحيلة . لأن كلتا المجموعتين المثيل والبروميد موجهتان نحو البارا والارثو . ويمكن الاستفادة فى مثل هذه الحـــالات مـــن املاح الدايزونيوم – تفاعل ساندماير للحصول على ميتا بروموطولوين .

وتطبيق اخر لتفاعل ساندماير هو تحضير الاحماض الكربوكسيلية الارومانية

ويستعمل فى احلال اليود محل مجموعة الدايوزونيوم يوديد البوتاسيوم. أما فى حالة احلال الفلور فيستعمل حامض فلوروبوريك (HBF_4) فى تحضير الدايزونيوم اولا وثم يسخن الملح حيث يتحلل بالحرارة الى مشتق الفلور .

احلال ذرة هيدروجين – لفظ مجموعة الامين

تستعمل غالباً مجموعة الامين لزيادة فعالية جزيئة مركب اروماتى فى الموقع المراد حدوث التفاعل فيه . وبعد الاستفادة من مجموعة الامين لهـذا الغرض يمكن ازالتها عن طريق تفاعل الديازوتية (diazitation) اولا ومن ثم يعامل ملح الدايزونيوم الناتج مع محلول مائى لحـامض هايبوفوسـفوروز (H_2PO_2) . ويوضح المثال التالى كيفية الاستفادة مـن هـذا التفاعـل ىف تحضير مشتقات اروماتية صعبة التحضير بطرق اخرى كما فـى تحضـير 1،3،5–ثلاثى بروموبنزين .

ان الهلجنة المباشرة بالبروم للبنزين لا تؤدى الى المركب المطلوب . وكما نعلم ان لمجموعة البروم موجهة نحو البارا– الارثو لذلك فان النـاتجين الرئيسين لتفاعل الهلجنة المتعاقبة هما (11) و (12) وان أيـاً مـن هـذين المركبين لا يطابق (15) .

الا اننا لو بدأنا من الانلين حيث مجموعة الامين موجهة نحو الارثو – البارا وفى نفس الوقت أنها مجموعة تزيد فعالية الحلقة يمكن عند ذلك الحصول على (15) حسب خطوات التفاعل التالية

3- احلال (تعويض) مجموعة هيدروكسيل (OH)

تعوض مجموعة الدايزونيوم بمجموعة (OH) بمجرد التسخين بالماء المحمض . وتعد هذه الطريقة من الطرق السهلة والمهمة فى تحضير الفينولات المعوضة وهى طريقة بسيطة التطبيق وسهلة

ويستعمل حامض الكبريتيك لتحضير ملــح الــدايزونيوم لان ايــون HSO_4^- منافس باحث عن النواة ضعيف للماء في تفاعلات التعويض .

4- احلال مجموعة NO_2 (نترو)

من الناحية التطبيقية نجد ان التفاعلات الانتقائية في احيان عديدة اكثر عملية اتباع تفاعلات التعويض المباشرة . ويلاحظ من التفاعل ادناه ان تفاعل النيترة المباشرة للنفثالين لا يؤدى الى (16) (المسار – أ) ولكــن تفــاعلات التدرج الانتقائية (المسار – ب) تؤدى الى (16) دون تكــون ايــة مركبــات عرضية

5- تفاعلات الازدواج (coupling) لاملاح الدايزونيوم

لنلقى نظرة على تركيب ملح الدايزونيوم حيث يتكون من ايون سالب (فى هذا المثال الكلوريد لاننا استعملنا HCl لتحضير الملح) وايون الدايزونيوم الموجب

$$C_6H_5-\overset{+}{N}_2\ \overset{-}{Cl}$$

وتعتبر ايونات الدايزونيوم من الايونات الباحثة عن الالكترونات الضعيفة لكنها تتفاعل مع المركبات الاروماتية الحاوية على مجموعة واهبة للالكترونات قوية مثل الهيدوكسيل أو ثنائى الكيل امين (R_2N-)

وتنتج مركبات الازو (azo-compounds) ويسمى تفاعل التعويض الباحث عن الالكترونات فى هذه الحالة بتفاعل ازدواج الازو (azo- coupling) .

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv\ddot{N}\ X^- \ +\ C_6H_5-G \longrightarrow \left[C_6H_5-N=\ddot{N}-C_6H_5(H)^{+}-G\right]X \xrightarrow{-HX} C_6H_5-N=N-C_6H_4-G$$

$G = -OH\ ,\ -NR_2$

وتؤثر طبيعة المحاليل التى تتم فيها تفاعلات الازدواج على سير التفاعل . ان المحلول القاعدى الضعيف يؤدى مثلاً الى ان تصبح الفينولات بشكل ايون الفينوكسيد . ويساعد هذا التأين الى زيادة سرعة التفاعل لكن المحلول القاعدى القوى يؤدى الى معادلة ايونات القاعدة السالبة (الهيدروكسيد مثلاً) لايونات الدايزونيوم السالبة ($ArN{=}N-\ {}^{-}OH$) بدلاً من تفاعلها مع

الفينولات . أما الامينات فانها تتفاعل مع ملح الدايزونيوم فـــى محـــيط حامضى ضعيف (pH 5 -7) ولكنها فى المحيط الحامضى القوى تتحول الى املاح الامونيوم مما يضعف تفاعلها مع ملح الدايزونيوم .

ويتم تفاعل الازدواج فى الموقع بارا من الجزيئة فيما لو كان خالياً أى لا يحتوى على مجموعة معوضة .

وفى حالة احتواء الموقع بارا على مجموعة معوضـــة فـــأن تفاعـــل الازدواج يتم فى الموقع أورثو .

$$C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N\ Cl^- + HOC_6H_4CH_3 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} C_6H_5N{=}NC_6H_3(OH)CH_3$$

الموقع بارا محتل

يحدث التفاعل فى الموقع أورثو للمجموعة الفعالة (OH)

وتكمن الاهمية التجارية لهذا التفاعل فى امكانية تحضـــير الاصـــباغ والمواد الملونة الاخرى . ومعظم الاصباغ المحضرة تحتوى علـــى مجـــاميع تساعد على اذابتها فى الماء ($-SO_3Na$) ويســـاعد ايضـــاً علـــى ارتباطهـــا بالمجاميع القطبية على سطح الالياف النسيجية .

والكثير من مركبات الازو تستعمل كدلائل فى تفاعلات التعادل ومـــن هذه المركبات المثيل البرتقالى (methyl orange) .

$$p\text{-}H_2NC_6H_4SO_3^- \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} p\text{-}\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}C_6H_4SO_3^- + C_6H_5N(CH_3)_2 \longrightarrow (H_3C)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3^-$$

المثيل البرتقالى

وتستعمل بعض هذه الاصباغ فى الصناعات الغذائية ومن هذه الاصباغ "صفار الزبدة" (Butter yellow) .

$$C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}\ddot{N}\ \overset{-}{Cl} + C_6H_5NH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\bar{O}\ Na^+} C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2$$

6- اختزال مجموعة الدايزونيوم

يمكن اختزال الدايزونيوم بواسطة كبرتييت الصوديوم الى الهيدرازين الاروماتى بمنتوج عال

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} \xrightarrow{Na_2SO_3} C_6H_5NHNH_2$$

فنيل هيدرازين

7- احلال مجموعة فنيل او أريل

تتكون مركبات ثنائية الفنيل (biphenyl) المتناظرة من تسخين ملح الدايزونيوم مع مسحوق النحاس

$$2,4,6\text{-}Cl_3C_6H_2\overset{+}{N}_2\overset{-}{Cl} \xrightarrow{Cu/NaOH} 2,2',4,4',6,6'\text{-}Cl_6\text{-biphenyl} + N_2\uparrow$$

وعند تسخين مركب بنزين معوض مع ملح الدايزونيوم وبوجود النحاس فى محلول قاعدى نحصل على مركبات ثنائية الفنيل معوضة فى موقع البارا مع لفظ جزيئة نيتروجين .

$$C_6H_5G + C_6H_5\overset{+}{N}_2\overset{-}{Cl} \xrightarrow{Cu/NaOH} C_6H_5\text{-}C_6H_4\text{-}G$$

مركبات ثنائى الفنيل غير متناظرة (G = مجموعة معوضة)

تجزأ هيدروكسيدات الامونيوم الرباعى (حذف – هوفمان)

عند معاملة الامينات الثالثية مع هاليد الكيل نحصل على هاليد الامونيوم الرباعى المقابل . ويمكن تحويل هذه الاملاح الى هيدروكسيداتها بواسطة أوكسيد الفضة الرطب .

$$(CH_3CH_2)_3\ddot{N} + CH_3CH_2I \longrightarrow (CH_3CH_2)_3\overset{\oplus}{N}CH_2CH_3\ \overset{\ominus}{I}$$

هاليد الامونيوم الرباعى

$$\downarrow Ag_2O$$

$$(CH_3CH_2)_3\overset{\oplus}{N}CH_2CH_3\ \overset{\ominus}{OH}$$

هيدروكسيد الامونيوم الرباعى

ان تسخين هيدروكسيد الامونيوم الرباعي يؤدى الى تكون **الاوليفين** والامين الثالثى ويسمى هذا التفاعل ب حذف هوفمان (Hoffmann **elimination)** . ويتم التفاعل عن طريق مهاجمة آيون الهيدروكسيد **للهيدروجين** بيتا (β) بالنسبة للنتروجين .

$$HO^{-} + -\overset{H}{\underset{\beta}{C}}-\underset{\alpha}{C}-\overset{+}{N}R_3 \longrightarrow >C=C< \quad + HOH \quad + \ddot{N}R_3$$

ويتضح من المعادلة اعلاه ان وجود ذرة هيدروجين β ضرورية لحدوث تفاعل الحذف – β .

تفاعل حذف كوب Coupe elimination

تدخل اكاسيد الامينات الثالثية تفاعلات الحذف حيث يكون الناتج – الكين وثنائى الكيل هيدروكسيل امين ويسمى هذا التفاعل ب حذف – كوب .

$$RCH_2-\overset{H_2}{C}-\overset{O^{\ominus}}{\underset{CH_3}{\overset{|}{N^{\oplus}}}}-CH_3 \xrightarrow{150°C} R-\underset{H}{C}=CH_2 \quad + \quad HO-\ddot{N}(CH_3)_2$$

مثيل هيدروكسيل امين

ويتم تفاعل حذف – كوب خلال حالة وسطية حلقية وذلك يكون حذف ال $(CH_3)_2NO, H$ من نفس الجانب (الحذف سين) .

$$R-\overset{H}{\underset{H}{C}}-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2-O^{\ominus} \longrightarrow R-\underset{H}{C}=CH_2 \quad + \quad HO-N(CH_3)_2$$

ويمكن الحصول على اكاسيد الامينات الثالثية بسهولة وذلك بواسطة معاملتها مع بروكسيد الهيدروجين أو أحماض البيروكسى

$$R_3N \xrightarrow[RCO_3H]{H_2O_2} R_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\ddot{\underset{..}{O}}}:$$

$$CH_3CH_2-\overset{H_2}{C}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|\oplus}{\underset{|}{N}}}}-\overset{\ominus}{O} \xrightarrow{120°C} H_3C-\underset{H}{C}=CH_2 + HO-\ddot{N}(CH_3)_2$$

الأسئلة

1- صنف الأمينات التالية الى اولية وثانوية وثالثية

أ- $H_3C-NH-CH_3$

ب- $H_3C-CH(CH_3)-CH_2NH_2$

ج- $Ph-NH-CH_3$

د- $H_3C-C_6H_4-HN-C_6H_5$

هـ- (حلقة سداسية تحتوي على N-H)

و- (حلقة خماسية تحتوي على N-CH₃)

2- اشرح طريقة توضح بها فصل سايكلوهكسيل آمين عن سايكلوهكسان مستعملا حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم وايثر .

3- يغلى اثيل امين فى درجة حرارة أعلى من ثنائى مثيل امين وكـــذلك فإن بيوتيل أمين يغلى فى درجة حرارة اعلى من ثنائى مثيل امـــين ، علل ذلك .

4- اكتب معادلات التحول الكيميائية التالية :

أ- ميثان الى مثيل أمين

ب- بنزين الى انلين

ج- مثيل أمين الى ثلاثى مثيل امين

د- ميثان الى بروميد الامونيوم رباعى المثيل

5- حضر الامينات التالية عن طريق الاختزال الامينى

أ- $CH_3(CH_2)_3CH_2NH_2$

ب- $CH_3CH_2CH_2NHCH_3$

ج-

$$H_3C-\overset{H}{\underset{NH_2}{C}}-CH_3$$

6- وضح كيف يمكنك استعمال تفاعلى الاختزال والتعويض فى التوصل الى النواتج المبينة آزاء المواد الأولية التالية :

أ- حامض البنزويك (N-بنزيل-N-اثيل امين)

ب- 1-بروموبنتان (هكسيل أمين)

ج- 2-بيوتان (مثيل بروبيل امين)

د- حامض البروبيوتيك (ثلاثى بروبيل امين)

7- اكبت معادلات توضح فهيا كيف يمكنك فصل مزيج من مثيل امين وثنائى مثيل امين وثلاثى مثيل امين بواسطة تفاعل هنزبرنج

8- كيف يمكنك تحويل 2،6،4-ثلاثى برومو انيلين الى كل من المركبات التالية

أ- 1،3،5- ثلاثى برومو بنزين

ب- 2،6،4-ثلاثى برومو فينول

ج- 2،6،4-ثلاثي برومو فلورو بنزين

د- 2،6،4-ثلاثي برومو كلوروبنزين

ه- 2،6،4-ثلاثي برومو حامض البنزويك

و- 2،6،4-ثلاثي برومو **بنزين

9- اكتب كشفا كيميائيا بسيطا يمكن بواسطته التميز بين كل من

أ- بنزين امين وبنزاميد

ب- بريدين والبنزين

ج- ثلاثي اثيل امين وثنائي اثيل امين

د- كلوريد ثلاثي بروبيل الامونيوم وكلوريد رباعي بروبيل الامونيوم

ه- سايكلوهكسيل امين واثيلين

و- سايكلوهكسيل امين وبريدين

10- يمكن تحضير الصيغة بارا - زد (para-Z) من بارا نترو انيلين و نافثول اكتب معادلات التحضير هذه

OH N=N NO_2 OH

الباب الحادى عشر
الكربوهيدرات

الباب الحادي عشر

" الكربوهيـــــــدرات "

" Carbohydrates "

الكربوهيدرات هي مجموعة من المركبات العضوية الطبيعية واسعة الانتشـــار خاصة في المملكة النباتية ولها الصيغة العامة $C_x(H_2O)_y$. وتعرف الكربوهيدرات في الوقت الحاضر بأنها مركبات تحتوي علي مجاميع هيدروكسيل متعددة إضافة إلـــي مجموعة كربونيل بشكل كيتون أو ألديهايد أو مركبات تتحلل مائياً الي مركبات أبســـط لها عدة مجاميع هيدروكسيل ومجموعة كربونيل .

وبناءاً علي هذا التعريف فإن أبسط أنواع الكربوهيدرات التي لا تتحلل مائياً الي جزيئات أصغر تسمي بالسكريات الأحادية (**mono Saccharides**) . وجزيئـــات الكربوهيدرات التي تنتج جزيئيتين من سكر أحادي عند تحللها المائي تسمي بالسكريات الثنائية (**disaccharides**) . وهكذا فإن تلك التي تنتج ثلاث جزيئات أحادية تسمي بالسكريات الثلاثية (**trisaccharides**) . ان الكربوهيدرات التي تنتج عند تحللهـــا من أثنين الي عشرة جزيئات من سكريات أحادية تسمي بالسكريات قليلـــة الجزيئـــات (**Oligosaccharides**) والسكريات التي تنتج أكثر من عشرة جزيئات أحادية فإنها تسمي بالسكريات المتعددة (**Polysaccharides**) .

تسمية السكريات الأحادية وتصنيفها :

تنتهي أسماء السكريات الأحادية بـــ المقطع أوز (**ose**) وتسمي الســـكريات التي تحتوي علي مجموعة ألدهايد ب ألدوز (**aldose**) . والسكريات التـــي تحتـــوي علي مجموعة كيتون بـــ الكيتوز (**Ketose**) . وتصنف السكريات الي مجاميع حسب عدد ذرات الكربون في الجزيئة . فالسكريات الأحادية التي تحتوي علي ثـــلاث ذرات كربون ومجموعة ألدهايد تسمي بـــ ألدوترايوز (**aldotriose**) . والسكر الأحـــادي

الذي يحتـــوي علـــي أربعــة ذرات كربـــون ومجموعـــة كيتـــون بـــــ كيتـــونتروز (Ketotetrose) .

$$\begin{array}{ll} & CH_2OH \\ & | \\ CHO & C=O \\ | & | \\ CHOH & CHOH \\ | & | \\ CH_2OH & CH_2OH \\ \text{ألدوترايوز} & \text{كيتونتروز} \end{array}$$

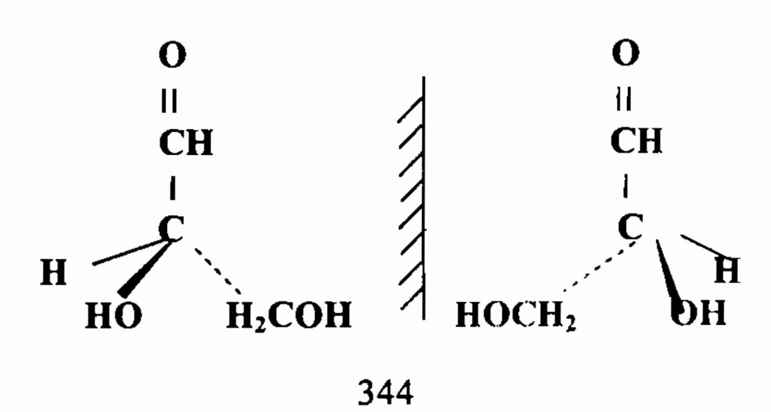
السكريات الأحادية (D) و (L) :-

وحسب التعريف السابق فأن أبسط أنواع السكريات الأحادية (تحتـــوي علـــي أكثر من مجموعة هيدروكسيل واحدة وعلي مجموعة كربونيـــل) همـــا جلســـرالهايد (2 ، 3 – ثنائي هيدروكسيد بروبيونالدهايد) و 1 ، 3 – ثنـــائي هيدروكســـي – 2- بروبانون (1 ، 3 – ثنائي هيدروكسي أسيتون) .

$$\begin{array}{llll} & & O & O \\ & & \| & \| \\ CH3 & CH2OH & CH & CH \\ | & | & | & | \\ C=O & C=O & CH2 & CHOH \\ | & | & | & | \\ CH3 & CH2OH & CH3 & CH_2OH \end{array}$$

أسيتون   3.1 ثنائي هيدروكسيد بروبان   بروبيونالديهايد   جليسر ألديهايد

ان ذرة الكربون الثانية المعلمة بنجمة في جزيئة الجلسرالدهيد هي ذرة كربـــون غيـــر متناظرة لذلك فإن هذه الجزيئة لها التوزيعان الفراغيان المطلقان التاليان :



$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ CH \\ | \\ OH - C - H \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} O \\ \| \\ CH \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

(ز) (ح)

L – (–) جليسر ألديهايد D - (+) جليسر ألديهايد

أو S – (–) جليسر ألديهايد – (+) جليسر ألديهايد

ان وضع إشارة (+) في بدء الاسم يعني ان الشكل الضوئي جليسر ألدهايد يدير الضوء المستقطب نحو اليمين (**Dextrorotatry**) (**D**) ، ووجود إشارة (–) بالآخر يعني تدويره للضوء المستقطب نحو اليسار (**Levorotary**) (**L**) . وعند وصف الشكل الفراغي المطلق لذرة الكربون غير المتناظرة يطبق نظام (**R**) و (**S**) . فالاسم الكامل يكون : **R** – (+) – جليسر ألديهايد و **S** – (–) – جليسر ألدهايد .

ولكن قبل معرفتنا بنظام (**R**) و (**S**) فإن نظاماً آخر كان سائداً في توضيح الكيمياء الفراغية ، وحسب هذا النظام فإن (+) – جليسر ألدهايد يعرف بـ **D** – (+) – جليسر ألدهايد وان (–) – جليسر الدهايد يعرف بـ **L** – (–) – جليسر ألدهايد . وقد استعمل هذان التركيبان كمرجع في تسمية جميع السكريات الأحادية . ان السكريات الأحادية التي تكون فيها ذرة الكربون غير المتناظرة البعيدة عن مجموعة الكربونيل لها نفس التوزيع الفراغي لـ **D** – (+) – جليسر الدهايد – تعرف بـ سكريات العائلة – **D** . والسكريات الأحادية التي تكون فيها نفس التوزيع الفراغي لـ **L** – (–) – جليسر الدهايد تعرف بسكر – **L** . ليس اتسمية السكريات بـ (**D**) و (**L**) علاقة باتجاه الدوران الضوئي تماماً مثل تسميتها بـ (**R**) و (**S**) . لذا فإن سكر الجلوكوز الطبيعي يسمي بـ **D** – (+) – جلوكوز وسكر الفركتوز بـ **D** – (–) – فركتوز :

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ C=OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} O \diagdown\!\!\!= C \diagup H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

D – (–) – فركتوز   - D (+) – جلوكوز

ويلاحظ من السكرين أعلاه أنهما يحتويان علي أكثر من ذرة كربون غير متناظرة . ان عدد الأشباه الجزيئية (الأيزومرات) المتوقعة لمثل هذه المركبات هو 2^n حيث n هو عدد المراكز غير المتناظرة في الجزيئة .

ونستنتج من ذلك ان أبسط المركبات السكرية – الدوترايوز ، حيث يحتوي علي مركز غير متناظر واحد .

يكون عدد الأيزومرات $2^1 = 2$. وهكذا يكون لـ – الدوتتروز أربعة أشباه ولـ – الدوبنتوز ثمانية ولـ – الدوهكسوز ستة عشر . ان نصف هذا العدد ينتمي الي العائلة (D) والنصف الآخر الي العائلة (L) .

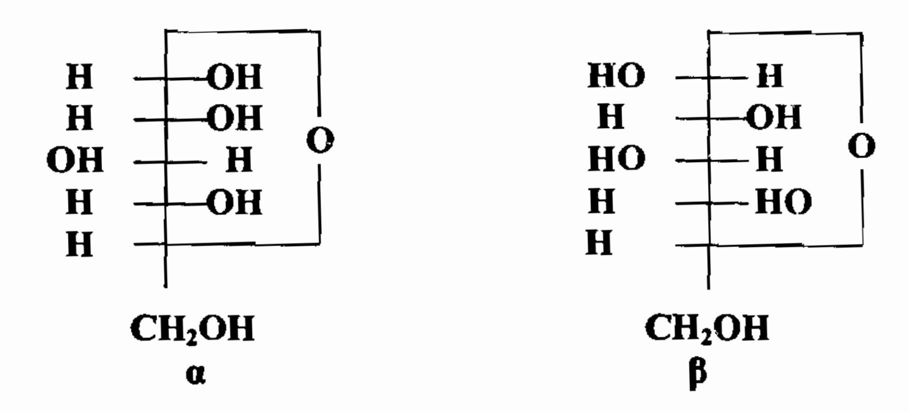
الصيغة التركيبية والشكل الحلقي :

سوف نأخذ D – (+) – جلوكوز كمثال لتوضيح الطرق المختلفة في كتابة الصيغة التركيبية للسكريات الأحادية .

لقد قدم العالم فشر (Fischer) الصيغة المتقاطعة (1-) لـ D – (+) – جلوكوز وتسمي الصيغ من هذا النوع بمساقط فشر . في هذه الصيغ فإن الروابط الأفقية تكون متجهة من سطح الصفحة بإتجاه القارئ الي الخارج والروابط العمودية تكون متجهة الي خلف سطح الصفحة .

وعلي الرغم من أن كثيراً من خواص D – (+) – جلوكوز يمكن تفسيرها بالصيغة التركيبية المفتوحة (1 ، 2 ، 3) ، لكن من جهة أخري تتوفر أدلة كثيرة توضح أن التركيب المفتوح يوجد في المحلول في حالة توازن مع تركيبين حلقيين . ان هذين الشكلين الحلقين للجلوكوز هما في الحقيقة همي الأسيالان تكوناً عن طريق تفاعل ضمن الجزيئة بين مجموعة هيدروكسيل الكربون – 5 ومجموعة الألدهايد .

وكما يلاحظ أن احتمال مهاجمة مجموعة الهيدروكسيل لمجموعة كربونيل الألدهايد يكون أما من الأعلي أو من الأسفل ويؤدي ذلك الي خلق مركز غير متناظر جديد في ذرة الكربون – 1 . مما يوضح وجود الشكلين الحلقيين . وهذان الشكلان الحلقيان هما شبهان فراغيان يختلفان فقط في التوزيع الفراغي لذرة الكربون – 1 . وتسمي الأشباه من هذا النوع بالأنومترات (**anomers**) . وتسمي ذرة الكربون –1 بذرة الكربون الأنومرية (**anomeric**) ويطلق علي الأنومرين بـ α – أنومر و β – أنومر حسب موقع مجموعة الهيدروكسيل علي ذرة الكربون – 1 : يكون الهيدروكسيل متجهاً الي الأسفل في الشكل الحلقي لأنومر – α ويكون متجهاً الي الأعلي للأنومر – β .
ويسمي الشكلان الحلقيان للجلوكوز بصيغ هاورث **Hawarth** نسبة الي العالم هاورث الذي اقترح وجود الجلوكوز بالشكل الحلقي السداسي .



ويطلق علي الحلقة السداسية للسكر الأحادية بالبايرونوز **Pyranose** وهذا الأسم مشتق من ذي حلقة سداسية غير متجانسة يحتوي علي الأكسجين يسمي بالبايران

ولتشابه الشكلين الحلقيين تسمي السكريات ذات الحلقة السداسية بـــ بايرن وز **Pyran** (يضاف [وز] بعد اسم الحلقة للدلالة علي أن المركـــب ســـكر حلقـــي) . وتوجـــد السكريات في الطبيعة أيضاً بشكل حلقة خماسية تسمي السكريات الحلقية في هذه الحالة بـــ فيورانوز (**Furanose**) نسبة الي الفيوران المركب ذا الحلقة الخماســية غيـــر المتجانسة .

تفاعلات السكريات الأحادية :

ان جزيئة السكر الأحادي تحتوي علي مجاميع هيدروكسيل متعددة ومجموعـــة كربونيل ، أما بشكل ألديهايد أو كيتون . لذلك نتوقع أن تتبـــع الســـكريات التفـــاعلات المعروفة للكحولات وكذلك لمركبات الكربونيل . ان تكون الهمي اسيتال والجلايكوسيد ما هي الا تفاعلات الألديهيدات مع الكحولات .

أ- تكوين الأيثـــرات :-

يمكن تحويل مجاميع الهيدروكسيل الأخري في جزيئة السكر الأحـــادي الـــي ايثرات . وذلك باتباع طريقة وليامسون في تحضير الأيثـــرات . إن معاملـــة الســـكر الجلايكوسيدي مع محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وكبريتـــات ثنـــائي المثيـــل أو باستعمال أكسيد الفضة مع يوديد المثيل يتكون ايثر المثيل للسكر .

ب- تكوين الأسيتالات والكيتالات الحلقية : :-

وجدنا عند دراستنا للألدهيدات والكيتونات ان تفاعلها مع جزيئتي كحول يعطي أسيتالات أو كيتالات

$$>C=O + 2ROH \xrightleftharpoons{H^+} >C(OR)_2$$

فإذا استعملنا مركب يحتوي علي مجموعتين هيدروكسيل (دايول Diol) بـدلاً مـن جزيئتي كحول فإننا سوف نحصل علي أسيتالات أو كيتالات حلقية .

$$>C=O + \begin{array}{l} HO-CH \\ HO-CH \end{array} \rightleftharpoons >C\begin{array}{l} O-CH \\ O-CH \end{array}$$

وبما ان السكريات هي مركبات متعددة الهيدروكسيل فإننا نتوقع أيضاً أن تتفاعل مـع الألديهيدات والكيتونات بنفس الطريقة . الا أن سرعة هذه التفاعلات ونوع الناتج محدد بموقع مجاميع الهيدروكسيل ونوع مركب الكربونيك . فالكيتونات ، الأسيتون مـثلاً ، تفضل تكوين كيتالات ذات حلقة خماسية مع السكريات .

$$\text{HO, HO, HO} - \text{(ring)} - O\;OCH_3 + O=C \longrightarrow \text{(ring)} - O\;OCH_3,\; HO,\; O-C(CH_3)_2-O$$

مثيل β – (D)– اربينوبايرونوسيد

كيتال حلقة خماسية (تفضل ان تكون مجموعتي الهيدروكسيل في سس لبعضها)

أما الألديهيدات ، الفورمالديهايد أو البنزالديهايد مثلاً ، فإنها تنتج أسيتالات ذات حلقـة سداسية .

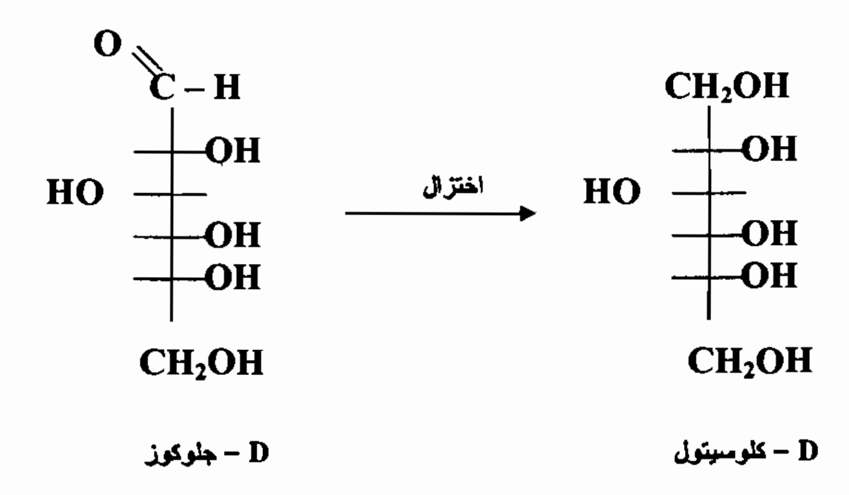
جـ- تكوين الأسترات :-

تتفاعل مجاميع الهيدروكسيل للسكريات الأحاديـة مـع مشـتقات الأحمـاض الكربوكسيلية تحت نفس الظروف المستعملة لتفاعلات الأسترة بين الكحـولات وهـذه المشتقات حيث يتفاعل السكر مع أنهايدريد الخليك (الأسـيتيك) بوجـود البريـدين

Pyridene كعامل محفز ونحصل علي الأسيتات ، حيث بمعاملـــة الجلوكـــوز مـــع أنهايدريد الخليك نحصل علي أسيتات الجلوكوز .

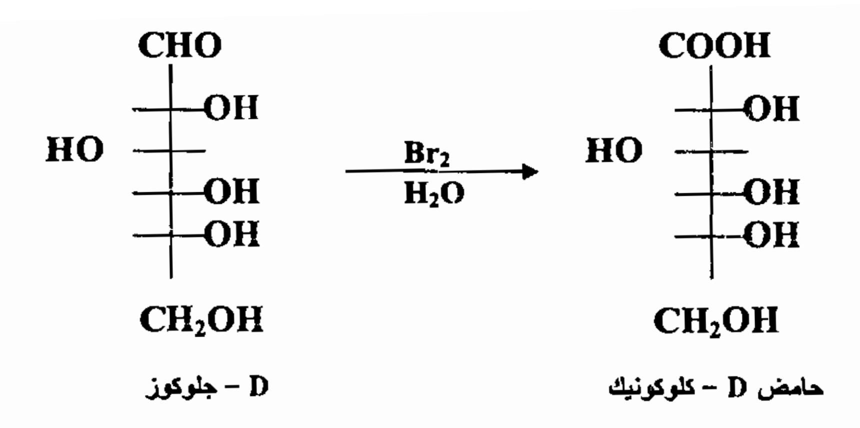
د- اختزال مجموعة الكربونيل :-

يمكن اختزال مجموعة الكربونيل في السكريات الأحادية وتحويلها الي مركبات متعدد الكحول . تسمي بـــ الدتولات (**Alditols**) . ان اختـــزال الجلوكـــوز ينـــتج الجلوسيتول (**Glucitol**) . ويستعمل لهذا الغـــرض ، امـــا الهدرجـــة المحفـــزة أو الكواشف المختزلة مثل بورهيدرات الصوديوم ($NaBH_4$) .



هـــ- الأكسدة : تكوين حامض الدونيك (aldonic) :-

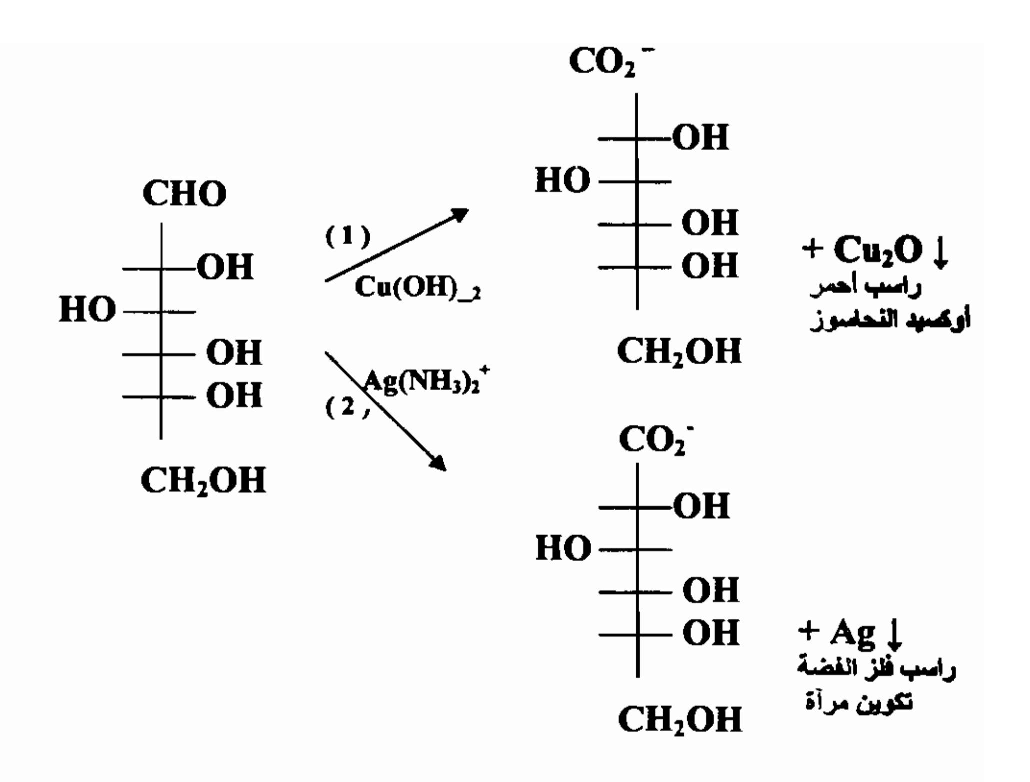
تتأكسد السكريات المختزلة بطرق متعـــددة الـــي حـــامض الـــدونيك وتكـــون الألدوزات أكثر حساسة لتفاعل الأكسدة لأحتوائها علي مجموعة الألديهايد . فعند معاملة الجلوكوز مثلاً مع ماء البروم يتكون حامض الكلوركونيك (**Gluconic**) حيث تتأكسد فقط مجموعة الألديهايد .



1- الأكسدة بواسطة كاشفي فهلنك وطولن :-

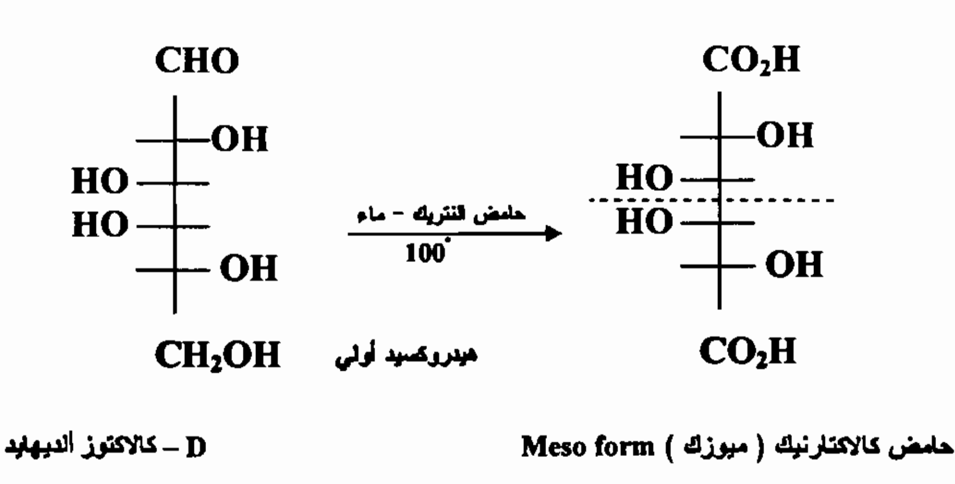
وتهيء لنا سهولة أكسدة الألدوزات طريقة تحليل في معرفة السكريات المحتوية علي مجموعة الألديهايد والكشف عنها . فوجود مجموعة الديهايد يعطي كشفاً موجباً مع كاشفي فهلنج (**Fehling**) وطولن (**Tollen**) : حيث يستعمل في الكاشف الأول أيون النحاسيك كعامل مؤكسد أما في الكاشف الثاني فإنه يستعمل أيون الفضة كعامل مؤكسد .

ففي تفاعل فهلنج (المعادلة 1) فإن تكون أكسيد النحاسوز الأحمر دليل علي وجود مجموعة الألديهايد . أما في تفاعل طولن فإن أيون الفضة يختزل الي فلز الفضة حيث يترسب بشكل مرآة علي السطح الداخلي لأنبوبة الاختبار (المعادلة 2) . ومثل هذه المركبات لا تختزل المحاليل القاعدية لـ Cu^{+2} و Ag^{+} تسمي بالسكريات غير المختزلة (**non-reducing sugars**) أما السكريات التي تختزل هذا المحلول فإنها تسمي بالسكريات المختزلة (**reducing sugars**) .



2- الأكسدة بواسطة حامض النتريك :

وتحت ظروف أكسدة أقوي فإن مجموعة الهيدروكسيل الأولية تتأكسد أيضاً الي حامض كربوكسيلي . ان ناتج الأكسدة هذه هو حامض ثنائي الكربوكسيل متعدد الهيدروكسيل يسمي بـ حامض الساكاريك (Saccharic) ويستعمل حامض النتريك كمادة مؤكسدة لهذا الغرض .



ولهذا التفاعل أهمية كبيرة في تعيين التوزيع الفراغي النسبي للألدوزات . ان طرفي المركب الناتج هما مجموعتا كربوكسيل ، وبما أن المجموعتين متشابهتان فإن من المحتمل أن يكون الناتج غير فعال ضوئياً (مركب ميزو **meso**) .

وان أكسدة **D** – جلاكتوز ينتج حامضاً ثنائي الكربوكسيل (ميزو) ويظهر ذلك بوضوح فيما لو رسمنا خطاً وهمياً يقسم الجزيئة الي نصفين هما صورة مرآة الواحد للآخر مما يعطي تناظر للجزيئة . والوصول الي هذه المعلومات يحدد من الاحتمالات التركيبية . فمثلاً ان التوصل الي ان **D** – جالاكتوز ينتج حامض الميوزيك غير الفعال ضوئياً (ميزو) يؤدي بصورة تلقائية الي حصر احتمالات التوزيع الفراغي للكالاكتوز بواحد من أربعة توزيعات بدلاً من 16 توزيعاً فراغياً لألدوهكسوزات .

ز – الأكسدة بواسطة حامض البريوديك :-

تعاني المركبات التي تحتوي علي مجاميع هيدروكسيلية علي ذرات كربون متجاورة أكسدة انشقاقية عند معاملتها بحامض البريوديك مؤدية الي انكسار الرابطة بين ذرتي الكربون ومكونة مركبات تحتوي علي مجموعة كربونيل (الديهايد أو كيتون أو كربوكسيل) .

$$\begin{array}{l} | \\ -C-OH \\ \cdots|\cdots \\ -C-OH \\ | \end{array} + HIO_4 \xrightarrow[\text{كربون - كربون}]{\text{انكسار الرابطة}} 2-\overset{|}{C}=O + HIO_3 + H_2O$$

وتحدث هذه التفاعلات بصورة تامة وبمنتوج كمي . ويمكن الحصول علي معلومات مهمة وذلك عن طريق قياس عدد المولات المكافئة المستعملة من حامض البريوديك في

التفاعل ومن تشخيص نوع مركبات الكربونيل الناتجة ان الأكسدة الأنشـــقاقية لجزيئـــة 2.1 بروبان دايول مثلاً تؤدي الي جزيئة فورمالديهايد وجزيئة أسيتالديهايد .

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - OH \\ \cdots\cdots|\cdots\cdots \\ H - C - OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + IO_4^- \longrightarrow \begin{array}{c} H \\ | \\ H - C = O \\ + \\ H - C = O \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

فورمالدهايد

أسيتالدهايد

وعند وجود ثلاث مجاميع هيدروكسيل متجاورة أو أكثر فإن أحد النواتج يكون حامض الفورميك .

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - OH \\ \cdots\cdots|\cdots\cdots \\ H - C - OH \\ \cdots\cdots|\cdots\cdots \\ H - C - OH \\ | \\ H \end{array} + 2IO_4^- \longrightarrow \begin{array}{c} H \\ | \\ H - C = O \\ + \\ O \\ || \\ H - C = O \\ + \\ H - C = O \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

فورمالدهايد

حامض الفورميك

فورمالدهيد

وتحدث أيضاً مثل هذه الأكسدة مع السكريات لتشابهما في التركيـــب مـــع المركبـــات المذكورة سابقاً كأكسدة جلسرلديهايد مثلاً :-

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ -C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H \end{array} + 2IO_4^- \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ \| \\ H-C-OH \\ + \\ O \\ \| \\ H-C-OH \\ + \\ H-C=O \\ | \\ H \end{array}$$

جزيئتين حامض الفورميك

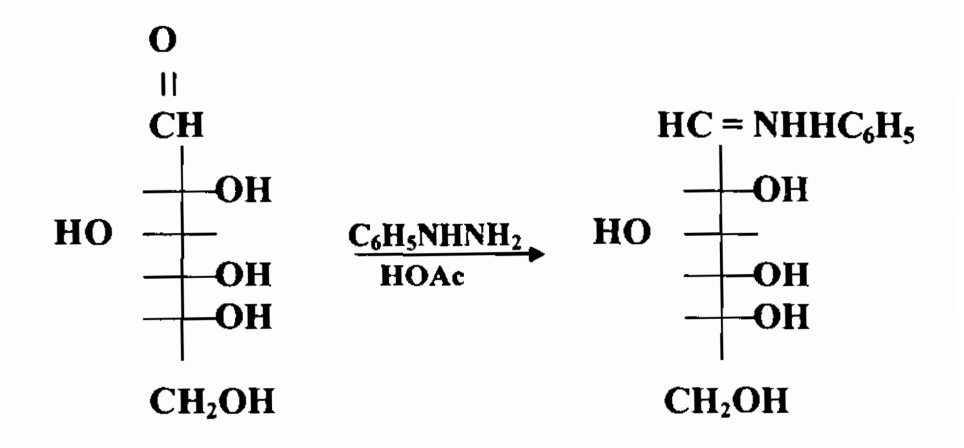
حامض فورميك

فورمالدهايد

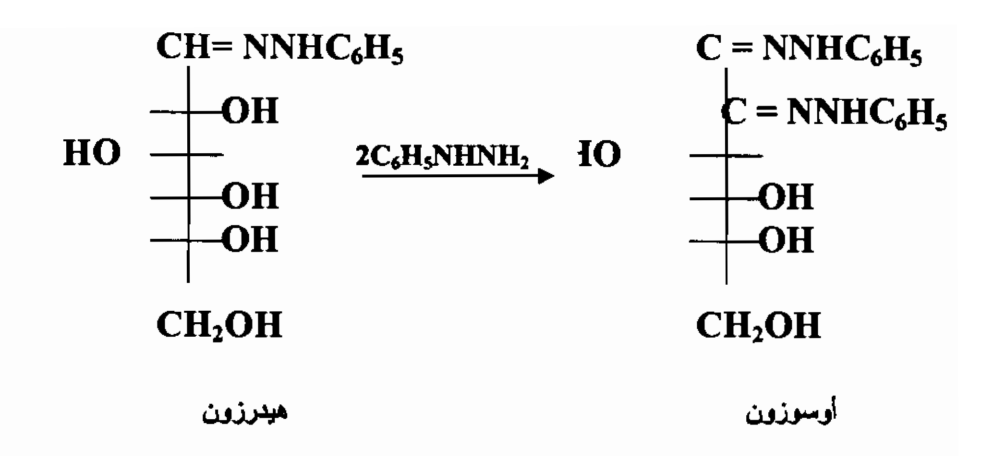
2- تفاعلات السكريات مع الفنيل هيدرازين : الهيدرازون والأوسازون :

أ- الهيدرازون :-

تتفاعل مجموعة الألديهايد في السكريات الأحادية مع مشتقات الأمونيا ، خاصة مع الفنيل هيدرازين مكوناً مشتق الفنيل هيدرازون .



لكن استعمال كميات زائدة من الهيدرازين أي استعمال مكافئين إضافة منه مع الهيدرازين الناتج يتكون مشتق الأوسازون (Osazone)



السكريــات الثنائيـــة :-

السكريات الثنائية هي كربوهيدرات جزيئاتها من وحدتي سكر أحادي وينـتج عند تحللها مائياً جزيئتان من سكر أحادي .

أ- السكروز (سكر المادة) : Sucrose :-

يعتبر السكروز الثنائية انتشاراً في الطبيعة ويحضر تجارياً من قصب والتبخر . عند التحلل المائي المحفز بالحامض للسكروز نحصل علي جزيئة فركتـورز (مـول واحد) وجزيئة جلوكوز (مول واحد) . وترتبط الجزيئـات مـع بعضـها برابطـة جلايكوسيدية بين ذرة الكربون – 1 من الجلوكوز مع ذرة الكربون – 2 من الفركتوز (ارتباط بين ذرتي كربون أنومريتين) .

وبما أن ذرتي الكربون الأنومريتيم للسكرين الأحادين يشتركان فـي تكـوين اسيتال فإن السكروز سكر غير مختزل . ان عدم تكوينه اوسازوناً مع الفنيل هيدرزين وإعطائه كشفاً سالباً مع كل من كاشف بندكت وطولين وعدم معاناته ظـاهرة تحـول الدوران (Muterotation) . كلها أدلة علي أن سكر السكروز هـو سـكر غيـر مختزل .

وتظهر دراسات مثيلة جزيئة السـكروز ومـن ثـم التحلـل المـائي للنـاتج مـــركبين همـــا : 2 ، 3 – 4 ، 6 ربـــاعي – O – مثيـــل جلوكـــوز

و 1 ، 3 ، 4 ، 6 – رباعي – O – مثيل فركتوز . ويدل تشخيص هذين المـــركبين علي أن وحدة الجلوكوز الموجودة في جزيئة السكروز تكون بشكل حلقة سداسية . أما وحدة الفركتوز فإنها تكون بشكل حلقة خماسية ، وتؤكد دراســـات التحلـــل الانتقـــالي بواسطة الأنزيمات (أنزيم الأنفر من الخميرة) ان الأرتباط الكلايكوسيدي للجلوكوز يكون بشكل (α) أما الفركتوز فهو مرتبط بشكل (β) .

ب– المالتوز : Maltose :–

يتكون المالتوز ، بالإضافة الي نواتج أخري ، مـــن التحلـــل المـــائي المحفـــز بالحامض للنشا . ان الصيغة الجزيئية لـــ (+) مالتوز هي $C_{12}H_{22}O_{11}$ ويعتبر من السكريات المختزلة ، بعكس السكروز لأنه يختزل كاشفي طولين وفهلنج ولتفاعله مـــع الفنيل هيدرازين حيث يتكون أحادي أســـازون (أي أن لأحـــدي وحـــدتي الســـكرين الأحاديين مركزاً مختزلاً) .

ويتأكسد المالتوز بماء البروم الي حامض أحادي الكربوكســـيل هـــو حـــامض المالتوبايونيك D.Maltobiocacid . يوجد المالتوز في شكلين أنـــومريين همـــا α مالتوز (دورانه النوعي $[\alpha]_D$ = + 168) و β مالتوز (دورانه النـــوعي $[\alpha]_D$ = + 112) لذلك يعاني ظاهرة تحول الدوران $[\alpha]_D$ = + 136 للتوازن) .

كل هذه الحقائق توضح ان المالتوز يحتوي علي مجموعة كربونيـــك واحـــدة بشكل همي اسيتال فعال . مثلما هي الحال في السكريات الأحادية المختزلة التي ســـبق ان درسنا صفاتها .

وعند التحلل المائي للمالتوز المعجل بالحـــامض أو بولســـطة أنـــزيم مـــالتيز (Maltase) تتكون جزيئتان (مولين) من سكر D – (+) – جلوكوز مما يـــدل علي أن المالتوز يتكون من وحدتي D – (+) جلوكوز تربطهما ارتباط جلايكوسيدتي من نوع α لأنه يتحلل بفعل أنزيم مالتيز (أنزيم مالتيز خاص يحلل إرتباط كلايكوسيد . ونستنتج من ذلك ان لأحدي وحدتي الجلوكوز القدرة علي الإختـــزال امـــا الوحـــدة الأخري فإنها موجودة بشكل كلايكوسيد .

جـ- اللاكتوز : Lactose :-

يحتوي حليب الأبقار وكذلك الإنسان علي 5 % من سكر اللكتوز . وينتج تجارياً شرس الحليب (المحلول المائي المتبقي من تصليح الأجبان) . وبتحميص الحليب أي بتحوله الي لبن يتحول سكر اللاكتوز الي حامض اللاكتيك . وسكر اللاكتوز هو أيضاً سكر ثنائي صيغته الجزيئية $C_{12}H_{22}O_{11}$ ويعتبر من السكريات المختزلة لأنه يكون أوسازون مع الفنيل هيدرزين .

ويوجد بشكل ألوميرين β و α ويعاني من ظاهرة تحول الدوران . ويتحلل مائياً بواسطة حامض أو بمعاملة اللاكتوز بأنزيم أمولسين (Emulsin) (الذي يشق ارتباط β فقط) الي جزيئة (مول واحد) من D – جلوكوز وجزيئة (مول واحد) من D – جلاكتوز (D . Galactose) ويتضح مما جاء ان D – لاكتوز هو جلايكوسيد – β ناتج عن اتحاد جزيئة D – جلوكوز مع جزيئة D – كالاكتوز .

د- السلوبايوز : Cellubiose :-

ينتج السلوبايوز من التحلل المائي الجزيئي للسليلوز (Cellulose) . يشابه السلوبايوز المالتوز في خواصه الكيميائية وهو من السكريات الثنائية المختزلة حيث تتأكسد بماء البروم الي حامض سلوبايونيك (Cellublonic) ويتفاعل مع الفنيل هيدرزين ليكون أوسازون ويتحلل مائياً – بالحامض ليعطي جزيئتين من D (+) جلوكوز ويعاني أيضاً من ظاهرة تحول الدوران .

ويختلف السلوبايوز في ارتباطه الجلايكوسيدي عن المالتون حيث يكون ارتباط β بعكس المالتوز حيث يكون ارتباط – α . فالإرتباط الكلايكوسيدي للسلوبايوز يتحلل بواسطة أنزيم أموسلن (emulsion) وليس بواسطة أنزيم مالتيز (maltose) وبما أن أنزيم أموسلن مختص في تحلل أرتباط الكلوكوسيد β فإننا يمكن ان نستنتج ان وحدتي الجلوكوز في السلوبايوز يربطهما ارتباط β .

السكريـــات المتعددة : (Poly Saccharides) :-

تعتبر السكريات المتعددة الجزيئات لدائن طبيعية لسكريات أحادية (الدوزات أو كيتوزات) حيث ترتبط وحدات السكريات الأحادية مع بعضها بروابط جلايكوسيدية مع فقد الماء .

ويطلق الاسم السكريات المتعددة علي المركبات التي تحتوي علي أكثــر مــن عشــرة وحدات من السكريات أحادية . ان معظم السكريات المتعددة الطبيعية تحتــوي علــي جزيئات كبيرة مثل جزيئة السليلوز حيث تحتوي علي **3000** وحدة جلوكوز ومعظــم السكريات المتعددة تكون ارتباط وحداتها بين ذرة الكربون – أو من وحدة سكر الي أي من مجاميع الهيدروكسيل لوحدة سكر أخري ولها تركيب مستوي (**Planer**) . وقــد يكون في بعض الأحيان تركيب متفــرع (**branched**) (أي أن بعــض وحــدات التركيب المستوي الأساس تشترك في تكوين ارتباط جلايكوسيدي جانبي بواسطة أحدي مجاميع الهيدروكسيل الأخري .

أ- النشـــــا : Starch :-

يوجد النشا علي شكل حبيبات دقيقة في جذور ودرنات وبذور النباتات . وتعتبر الحنطة والبطاطة والذرة والرز من المصادر المهمة للنشا . عند تسخين النشــا تنــتفخ حبيباته ويتكون عالق غروي يمكن فصله الــي جــزيئين أساســيين هــي الأميلــوز (**Amylose**) والأميلوبكتين (**Amylopectin**) ز

قد أظهرت الدراسات ان الأميلوز يتكون من أكثر من ألف وحدة **D** – جلوكوز ترتبط مع بعضها بارتباط كلايكوسيد – **α** بين ذرة الكربون – 1 من ودحة جلوكــوز وذرة الكربون – 4 من وحدة الجلوكوز التالية :

وتركيب الأميلوبكتين مشابه للأميلوز ، عدا ان الهيكل الكربوني يكون فيهــا متفرعــاً ويكون التفرع عند ذرة الكربون – 6 من وحدة جلوكوز الي ذرة الكربــون – 1 مــن وحدة جلوكوز أخري . ويحدث التفرع علي مسافات متعاقبة بــين 20 – 25 وحــدة جلوكوز .

ان معاملة النشا مع محلول حامضي أو مع الأنزيمات يتحلل بصورة تدريجية الي أولاً الدكسترين Dextrin (مزيج من سكريات متعددة لها أوزان جزيئية واطئة ومن ثم الي المالتوز وأخيراً الي D – (+) جلوكوز .

ب- السليلوز : Cellulose :-

يعتبر السليلوز من أكثر المركبات العضوية انتشاراً في الطبيعة . ويكون الجزء الأساس من خلايا النبات ويشمل 10 – 20% من الوزن الجاف لأوراق النباتات وحوالي 50 % من خشب وقشرة الأشجار و 90 % من ألياف القطن .

ويحتوي السليلوزفي تركيبه علي وحدات من D – كلوكوبايرونوسيد مرتبطة مع بعضها بين ذرة الكربون – 1 من وحدة جلوكوز أخري في سلسلة طويلة غير متفرعة . ومثل النشا يتحلل السليلوز الي D – جلوكوز فقط عند معاملته مع محلول حامضي . ويختلف عن النشا بنوع ارتباطه الجلايكوسيدي حيث تكون الروابط الجلايكوسيدية من نوع – β لذا فإن جزيئات السليلوز تبقي خطية لا تلتوي الي تركيب حلزوني كما عند وجود ارتباط α – (1 – 4) مثل النشا ان التركيب البنيوي الخطي لسلاسل جزيئة السليلوز يجعل من مجاميع الهيدروكسيل أن تكون في وضع يساعدها علي ربط السلاسل الطبقية مع بعضها عن طريق تكوين روابط هيدروجينية . وتلاحم طبقات سلاسل السليلوز بهذا الشكل يجعل السليلوز صعب الذوبان في الماء ويعطي استقراراً ومتانة لألياف السليلوز مما يجعلها مادة مثالية لبنية جدار الخلية في النباتات .

جـ- الجلايكوجين : Glycogen :-

يشابه تركيب الجلايكوجين الأميلوبكتين لكن سلاسله أكثر تفرعاً . وتحدث التفرعات بين كل ستة وحدات جلوكوز . وللجلايكوجين وزن جزيئي عالي . وهو المادة التي تستعملها الحيوانات في خزن الجلوكوز لحين استعمالها . وتخزن عادة في انسجة الكبد والعضلات .

استعمالات السليلوز الصناعية :-

لقد تمكن الكيميائيون من الاستفادة من المركبات الطبيعية ذات الجزيئات الكبيرة مثل السليلوز وتحويرها الي مواد ذات قيمة صناعية عالية . ان كل وحدة جلوكوز في السليلوز تحتوي علي ثلاثة مجاميع هيدروكسيل .

أ- خلات (أسيتات) السليلوز (Celluose acetate) :-

يمكن تحويل السليلوز الي ثلاثي خلات السليلوز بوجـــود انهايدريـــد الخليـــك وحامض الخليك وقليل من حمض الكبريتيك . ويزيل التحلل الجزئي بعضاً من مجاميع الخلات ويجزئ سلاسل السليلوز الي أجزاء أصغر (كل جزء يحتـــوي علـــي 20 – 300 وحدة) منتجة ما يعرف تجارياً بخلات السليلوز .

ويستعمل خلات السليلوز في عمل شرائح الأفلام الفوتوغرافية . ان دفع محلول خلات السليلوز في الأسيتون من خلال فتحات مغزل دقيقة وتبخر المذيب يؤدي الـــي تكوين ألياف يمكن تحويلها الي خيوط تحول الي نســيج صـــناعي يعـــرف بـــالرايون (ryon) ومن الأقمشة الي تحتوي علي خيوط الرايون قماش البطانيات وكذلك بعض الأقمشة النسائية .

ب- نترات السليلوز :-

يتحول السليلوز عند معاملته مع مزيج من حامض النتريك وحامض الكبريتيـــك الي نترات السليلوز (راجع تفاعلات الكحولات مع حامض النتريك) . وتعتمد خواص واستعمالات هذا الناتج علي درجة النيترة . ويستعمل في إنتاج الألواح الفوتوغرافيـــة وكذلك في تحضير البارود .

جـ- ايثرات السليلوز :-

تتم الكلة السليلوز بواسطة كلوريدات الألكيل بوجود قاعدة . ولايثرات المثيـــل والأيثيل والبنزيل استعمالات مهمة في الصناعة مثل انتاج الأنسجة والشرائح وكـــذلك البلاستيك .

د- الحرير الصناعي :-

عند معاملة الكحول مع ثاني كبريتيد الكربون بوجود القاعدة . نحصل علي أستر يسمي زانتات (**Xanthate**) .

$$R-OH + NaOH \rightleftharpoons RONa$$

$$RONa + S=C+S \rightleftharpoons R-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa \quad \text{زانتات}$$

$$R-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa \xrightarrow{H+} ROH + CS_2$$

والسليلوز يتفاعل بنفس الطريقة مكوناً زانتات السليلوز . وبإمرار محلول الزانثات في القاعدة (مادة لزجة) من خلال فتحات مغزلية دقيقة في حوض يحتوي علي حامض . يعاد تكوين السليلوز بشكل ألياف يمكن تحويلها الي خيوط تعرف بـــالرايون (**ryon**) أو الحرير الصناعي . وفي قضاء الهندية يوجد معمل ضخم لإنتاج الحرير الصـــناعي من سليلوز الأخشاب .

الأسئلـــة

1-صنف السكريات الأحادية التالية ومن ثم حـدد عـدد ذرات الكربـون غيـر المتناظرة وعدد الأشباه الفراغية لكل من الصيغ التركيبية :-

(أ)	(ب)	(جـ)	(د)
CH_2OH	O	O	CH_2OH
$C = O$	‖ CH	‖ CH	$C = O$
CHOH	CHOH	CHOH	CHOH
CH_2OH	CHOH	CHOH	CHOH
	CH_2OH	CHOH	CHOH
		CH_2OH	

2-ضع العلامة D و L وكذلك (S – R) لكل من السكريات الأحادية التالية.

(أ)	(ب)	(جـ)	(د)
CHO	CHO	CHO	CHO
HO —┼—	—┼— OH	—┼— OH	HO —┼—
HO —┼—	HO —┼—	—┼— OH	—┼— OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

3- أعط مثالاً لكل من المركبات التالية :

أ- سكر ثنائي

ب- سكر أحادي

ج- ألدوينثور

د- كيتو بنتوز

هـ- ألدوهكسوز (حلقي خماسي)

و- كيتوهكسوز (حلقي سداسي (بايرونوز)

ز- كلايكوسيد

ح – D – كيثوبنتوز

ط- L – كيثوهكسوز

4- أكتب ناتج تفاعل أستلة كل من

أ – اللاكتوز ب- المانوز جـ- السكروز

5- اشرح ما هو الفرق بين التركيب البنائي للنشأ والسليلوز .

6- أعط ميكانيكية توضح فيها كيفية تكون **D** – كلوكوبايرنزو في المحلول .

7- أعط كشفاً كيميائياً بسيطاً يمكن بواسطته التمييز بين كل من ز

أ- **D**– جلوكوز و **D**– كلوسيثول

ب – **D**– جلوكوز و **D**– فركتوز

جـ- **D**– جلوكوز و **D**– كالوز

د- سكروز ومالتوز

هـ- مثيل **α – D** – كلوكوبايرنوسيد و 2 ، 3 ، 4 ، 6 – ربـــاعي – **O** –

مثيل –**β – D** –

8- التحلل المائي للرافينوز يعطي **D** – جلوكوز و **D** – فركتـــوز و **D** – كـــالتوز

أكتب كافة احتمالات ارتباط هذه السكريات لتكوين الرافينوز .

9- ارسم صيغة الحلقة الخماسية وصيغة الحلقة السداسية للـــ **D** – رايبوز _ يمكنـــك الإستعانة بجدول السكريات الأحادية) . كيف يمكن استعمال الأكسدة بحـــامض البروديك للتميز بين مثيل **α – D** – رايبو فيورانوسيد ومثيل **α – D** – رايبـــو بايرونوسيد .

الباب الثانى عشر
الأحماض الأمينية والبروتينات

الباب الثاني عشر

الاحماض الامينية والبروتينات

Amino-acids and Proteins

تعتبر البروتينات أحد ثلاثة أصـــناف متعـــددة الجزيئـــات الحيويـــة (الكربوهيدرات – البروتينات – الاحماض النووية) ولها فعاليـــات مختلفـــة ومتعددة . فهى كأنزيمات تقوم بتحضير وتنظيم التفاعلات التى تحـــدث فـــى جسم الكائن الحى . والعضلات التى تعطى المرونة والحركة للجسم هى نوع من البروتينات . واذا فحصنا الدم نجد انه يحتوى على عدة بروتينـــات مـــن ضمنها الهيموجلوبينات (hemoglobins) وهى البروتينات المسؤولة عن نقل الاوكسجين وثانى اوكسيد الكربـــون . وكـــذلك الجزيئـــات الناقلـــة للغـــذاء والمخلفات. والجلد والشعر الذى يحافظ على المظهر الخارجى نوع خاص من البروتينات . وتعمل البروتينات بالتضامن مع مواد أخرى على بناء الهيكـــل الذى تستند عليه الجسم ، مثل العظام المكونة من شـــبكة مـــن البروتينـــات مرتبطة مع الفلزات . وتمثل البروتينات نصف الوزن الجاف من الجسم .

وبعد الاطلاع على هذه الوظائف المتعددة والواسعة للبروتينات يجـــب ان لا نفاجأ بوجود البروتينات فى تراكيب ذات أشـــكال وأحجـــام مختلفـــة . وتظهر الدراسات على البروتينات ان اصغر حزيئة بـــروتين معروفـــة فـــى الوقت الحاضر لها وزن جزيئى – 14.600 . ولمعظـــم البروتينـــات اوزان جزيئية اعلى بكثير من هذا وتشمل اشكال البروتينات: الكروى مثـــل انـــزيم اللايسوزايم (Lyoszyme) والهيموجلبين ، والحلزونى مثل α–كراتين (α-

keratin) (بروتينات الشعر والاظافر والصوف) ، والخطى مثل بـــروتين الفابروبن (Fibroin) فى الحرير .

ولكن على الرغم هذا الاختلاف الواضح فى الشكل والحجم والوظيفة فان لجميع البروتينات صفات مشتركة يمكننا بواسطتها استنتاج تراكيبها وفهم خواصها . فالبروتينات هى أميدات متعددة ووحداتها الجزيئية مكونـــة مـــن حوالى عشرين نوعاً

وقد تتكون جزيئة بروتين واحدة من عدة مئات أو آلاف من وحـــدات الاحماض الامينية وبالطبع فان عدد احتمالات الاحمـــاض الامينيـــة لتكـــوين جزيئات بروتينية مختلفة للقيام بوظائفها . وهذه المجموعة من البروتينات لا تتشابه مع مجموعة أخرى من البروتينات موجودة فى جسم كائن حى أخر أو يحتاج اليها .

الاحماض الامينية (amino acids)

ان معظم الاحماض الامينية الموجودة فى الطبيعة هى من نـــوع -5 اى ان مجموعة الامين (NH_2) تكـــون علـــى ذرة الكربـــون α المجـــاورة لمجموعة كربون الكربوكسيل فى الحامض الامينى

$$R-\underset{\alpha}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}-CO_2H \quad (\text{C bonded to } NH_2)$$

$$\begin{array}{c} H \\ R-C-CO_2H \\ \alpha \;| \\ NH_2 \end{array}$$

التركيب العام للاحماض α-الامينية

$$\begin{array}{c} H \\ H_3C-C-CO_2H \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

آلانين

$$NH_2CH_2-CO_2H$$

جلايسين

ولمعظم الاحماض الامينية – عدا الجلايسين الذى يحتوى علـــى ذرة كربون غير متناظرة – التوزيع الفراغى -L (وحسب التسمية الحديثة تســمى -S– حول ذرة الكربون – α) أى ان لها نفس التوزيع الفراغى لجزئية الـL جلسر الديهايد

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H_2N-C-H \\ | \\ R \end{array}$$

L-جلسر الديهايد　　　　حامضى أمينى

ونجد فى الجدول التالى الاحماض الامينية التى يمكن الحصول عليها من التحلل المائى للبروتينات .

تراكيب الاحماض الامينية الشائعة

$H-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	glycine جلايسين	gly
$H_3C-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	alanine الانين	ala
$H_3C-CH_2(CH_3)-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	valine فالين	val
$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	leucine لوسين	Leu
$H_3C-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	isoleucineايزولوسين	Ile
$H_3CSCH_2CH_2-CH_2-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	methionine ميثايونين	Met
$HOCH_2-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	serine سيرين	Ser
$H_3C-CH(OH)-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	threonine ثريبونين	Thr
$HSCH_2-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	cysteine سستين	Cys

Structure	Name	Abbreviation
$H_2N-CH-C(=O)-OH$ CH_2 $C=O$ NH_2	asparagine اسباراجين	Asn
$H_2N-CH-C(=O)-OH$ CH_2 CH_2 $C=O$ NH_2	glutamine كلوتاميك	Gln
$H_2N-CH-C(=O)-OH$ CH_2 $C=O$ H	aspartic acid حامض اسبارتك	Asp
$H_2N-CH-C(=O)-OH$ CH_2 CH_2 $C=O$ OH	glutamic acid حامض كلوتاميك	Glu
$H_2N-CH-C(=O)-OH$ CH_2 CH_2 CH_2 NH_2	lysine لايسين	Lys
$H_2N-CH-C(=O)-OH$ CH_2 CH_2 CH_2 $HN=CH$	arginine ارجنين	Arg

الخواص الحامضية والقاعدية للأحماض الامينية

بما أن الاحماض الامينية تحتوى على مجموعة آمين قاعدية ومجموعة كربوكسيل حامضية فانها تظهر الخاصتين أى انها امفوترية (amphoteric) وتوجد الاحماض الامينية فى حالتها الصلبة بشكل ايونات ثنائية القطب (dipolar ions) وهى الصيغة التى تكون فيه مجموعة الكربوكسيل بشكل ايون الكربوكسيلات ومجموعة الأمين بشكل الامونيوم ($-^{+}NH_3$) والايونات ثنائية القطب تسمى ايضا ب ثنائى الايون – أو ايون زفيتر (Zwitter ions) ويكون التركيب ثنائى القطب لحامض الامينى فى حالة توازن مع التركيب احادى الشحنة الموجبة والتركيب احادى الشحنة السالبة (حسب المحيط الذى يتواجد فيه)

$$H_3\overset{+}{N}-\underset{R}{\underset{|}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} H_3\overset{+}{N}-\underset{R}{\underset{|}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-}{O} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} H_2N-\underset{R}{\underset{|}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-}{O}$$

احادى الايون الموجب
المحاليل الحامضية

ثنائى القطب

احادى الايون السالب
المحاليل القاعدية

ويظهر من المعادلة اعلاه ان جميع الاحماض الامينية توجد فى التركيب احادى الايون الموجب فى المحاليل الحامضية القوية أما فى المحلول القاعدية القوية فأنها توجد فى تركيب الايون السالب .

تحضير الاحماض الامينية

أ- تفاعل الامونيا مع احماض a-هالوالكاربوكسيلية :

$$CH_3CH_2COOH \xrightarrow{Br_2,\ P} H_3C-\underset{Br}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-COOH \xrightarrow{NH_3\ excess} H_3C-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-COOH$$

ب- تفاعل جبرائيل Gabriel في تحضير الامينية

$$\text{Phthalimide (C}_6\text{H}_4\text{(CO)}_2\text{NH)} + ClCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$C_6H_4(CO)_2N-CH_2CO_2C_2H_5 \xrightarrow[HCl]{KOH,\ H_2O} \underset{\overset{+}{N}H_3}{|}CH_2CO\bar{O} + C_6H_4(COOH)_2$$

ج- الكلة استرات امينو مالونيك

تستعمل لتحضير الحوامض الامينية ايضاً طريقــة محــورة لتفاعــل التحضير بواسطة المالونيك .

بعد برومنة (bromonation) مالونات ثنائي الاثيل يفاعل البروميــد الناتج مع فثالات البوتاسيوم ونحصل على استر N-فثال اميدومالونيك

$$(EtO_2C)_2CH_2 \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} (EtO_2C)_2CHBr + C_6H_4(CO)_2\bar{N}\ \overset{+}{K}$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_4(CO)_2N-CH(CO_2Et)_2$$

ويمكن الكلة هذا المركب بواسطة هاليدات الكيل مختلفة . ان التحلل المائى الشديد لناتج التفاعل بالحامض يؤدى الى تحلل كلا الاسترين ومجموعة الفثالاميدو ولفظ ثانى اكسيد الكربون من مشتق حـــامض المالونيـــك النـــاتج ويكون الناتج النهائى لهذا التفاعل حامض امينى.

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N-CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2 \xrightarrow{\quad} \xrightarrow{RX} \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N-C(R)}(\text{CO}_2\text{Et})_2 \xrightarrow[\Delta]{H_2O/H^+} R-\underset{H}{\overset{\overset{+}{N}H_3}{C}}-CO\bar{O}$$

د- طريقة ستركر (Strecker Synthesis)

هذه طريقة عامة أخرى تستعمل فى تحضير الاحماض الامينية فعنـــد معاملة الالديهايد مع الامونيا و HCN نحصل على α-امينو نتريل ويتكـــون الحامض الامينى بعد التحلل المائى والحامضى لهذا الناتج .

$$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H + NH_3 + HCN \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{NH_2}{C}}-CN \xrightarrow[H^+]{2H_2O} R-\underset{H}{\overset{\overset{+}{N}H_3}{C}}-CO\bar{O}$$

$$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H + NH_3 \longrightarrow R-\underset{H}{C}=NH \xrightarrow{HCN} R-\underset{H}{\overset{NH_2}{C}}-CN$$

ففى الخطوة الاولى كما عرفنا عند دراستنا لمركبات الكاربونيك تتفاعل الالديهيدات مع الامونيا مكونا ايمينات (imines) . وفى الخطوة الثانية يضاف HCN الى الاصرة المزدوجة (HN=C) اما الخطوة الثالثة فهى عملية تحلل مائى لمجموعة النتريل ومثال على هذه الطريقة :

$$C_6H_5-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + NH_3 + HCN \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} C_6H_5-CH_2-\underset{H}{\overset{\overset{+}{N}H_3}{\overset{|}{C}}}-CO\bar{O}$$

تفاعلات الاحماض الامينية

أ- تفاعلات مجموعة الامين

تكون الاحماض الامينية املاحاً مع الأحماض اللاعضوية القوية مثل HCl

$$H_3C-\underset{H}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}}-COOH \xrightarrow{HCl} H_3C-\underset{H}{\overset{\overset{\oplus}{N}H_3\ \overset{\ominus}{Cl}}{\overset{|}{C}}}-COOH$$

وهذه الاملاح صعبة الذوبان فى الماء بعكس الحامض الحر حيث كون ذائباً ويمكن تحرير الحامض بواسطة قاعدة عضوية مثل البريدين (Pyridine) .

$$H_3C-\underset{H}{\overset{\overset{\oplus}{N}H_3\ \overset{\ominus}{Cl}}{\overset{|}{C}}}-COOH + C_5H_5\ddot{N} \longrightarrow H_3C-\underset{H}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}}-COOH + C_5H_5\overset{\oplus}{N}H\ \overset{\ominus}{Cl}$$

ويمكن اسيله مجموعة الامين بتفاعل الحامض الامينى مع كلوريد أو انهايدريد الاسيل

$$R-\underset{H}{\overset{NH_2}{C}}-COOH + (R'CO)_2O \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{NHCOR'}{C}}-COOH$$

$$H_3C-\underset{H}{\overset{NH_2}{C}}-COOH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow H_3C-\underset{H}{\overset{NHCOCH_3}{C}}-COOH$$

فى هذا التفاعل تحولت مجموعة الامين الى مجموعة اميد فتغيرت صفتها القاعدية واصبحت لهذه المشتقات خواص حامضية فقط . وقد يؤدى وجود تركيز عال من جزيئات الحامض الامينى الى تفاعل مجموعة الامين من جزيئة مع مجموعة الكربوكسيل من جزيئة اخرى مكونة بما يعرف بارتباط ببتيد (Peptide linkage) .

$$(R)(HOOC)CH-NH_2 + HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{NH_2}{CHR} \longrightarrow (R)(HOOC)CH-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{NH_2}{CHR} + H_2O$$

تتفاعل الاحماض الامينية مع حامض النتروز حيث يتحرر غاز النتروجين

$$(R)(HOOC)CH-NH_2 + HNO_2 \longrightarrow (R)(HOOC)CH-OH + N_2\uparrow + H_2O$$

ب- تكوين املاح الاحماض الامينية

تكون الاحماض الامينية املاح مع المعادن الثقيلة حيث تتكون مركبات معقدة ومثال على ذلك تكون معقد النحاس للجلايسين (بلورات زرقاء) عند تسخين اوكسيد النحاس مع محلول مائى للجلايسين .

$$2\ NH_2CH_2CO_2H + CuO \longrightarrow \text{Cu(glycinate)}_2$$

(Cu complex: Cu chelated by two $H_2N-CH_2-C(=O)-O$ rings)

ج- لفظ CO_2 من الأحماض الامينية

تفقد الاحماض الامينية ثانى اكسيد الكربون عند تسخينها مـــع اكســـيد الباريوم الجاف ويكون الناتج النهائى لهذا التفاعل أميناً

$$R-\underset{H}{\overset{NH_2}{C}}-CO_2H \xrightarrow[BaO]{\text{التقطير الجاف}} H_2N-\underset{R}{CH_2} + CO_2\uparrow$$

" الأسئلـــــة "

1- تكلم عن التركيب العام للأحماض الأمينية ؟

2- أذكر خمس أمثلة للأحماض الأمينية مع الأستعانة بكتابة الشكل العام لهم ؟

3- تكلم عن الخواص الحامضية والقاعدية للأحماض الأمينية ؟

4- أذكر أهم الطرق المستخدمة في تحضير الأحماض الأمينية ؟

5- أشرح بالتفصيل طريقة ستركر لتحضير الأحمـــاض الأمينيـــة مـــع توضيح ميكانيكيتها ؟

6- وضح بالتفصيل تفاعلات مجموعة الأمين في الأحماض الأمينية ؟

7- بين كيف يمكن تكوين أملاح الأحماض الأمينية ؟

المصطلحات العلمية

المصطلحـــات العلميـــة

Absolute	ايثانول مطلق
Acetaldehyde	اسيتالدهيد
Acetal	اسيتال
Acetamide	اسيتاميد
Acetate	اسيتات
Acetic acid	حمض الاسيتيك
Acetic anhydride	انهيدريد أسيتيك
Acetone	اسيتون
Acetophenone	اسيتوفينون
Acetyl chloride	كلوريد اسيتيل
Acetylene	اسيتلين
Acetyl salicyclic acid	الاسبرين
Acid	حمض
Acidity	الحامضية
Acrylonitrile	نيتريل اكريل
Activating	منشط

Activating substituents	**مجموعات منشطة**
Activation energy	**طاقة تنشيط**
Acyl	**اسيل**
Acyl compounds	**مركبات اسيل**
Acylation	**اسيله**
Addition	**إضافة**
Addition reactions	**تفاعلات الاضافة**
Adenine	**أدينين**
Adipic acid	**حمض أديبيك**
Alanine	**الانين (حمض أمينى)**
Aldehyde	**الدهيد**
Aldohexose	**الدوهكسوز**
Aleol condensation	**تكاثف الدول**
Aldose	**الدور**
Aldose	**شبه قلوى**
Alkane	**الكان**
Alkene	**الكين**

Alkoxy group	مجموعة الكوكسى
Alkylation	الكلة
Alkyl group	مجموعة الكيل
Alkyl halide	هاليد الكيل
Alkyne	الكاين
Allyl alcohol	كحول اليل
Allyl chloride	كلوريد اليل
Alpha helix	لولب الفا
Alpha hydrogen	ذرة هيدروجين الفا
Amide	أميد
Amine	أمين
Amino acid	حمض أمينى
α-amino acid	حمض الفا أمينو
2-amino ethanol	2-أمينو ايثانول
Amphoteric	امفوتيرى
Amyl	أميل
Amylopectin	أميلو بكتين

Anesthetic	مخدر طبى
Angina pectoris	الذبحة الصدرية
Anhydrides	انهيدريدات
Aniline	انيلين
Anisole	انيسول
Antibiotic	مضاد حيوى
Anit-markovnikov	عكس تفاعل مركونيكوف
Aromatic	اروماتى
Aromatic hydrocarbons	هيدروكربونات اروماتية
Aroamticity	الاروماتية
Aryldiazonium salts	أملاح ديازونيوم الاريل
Aryl halides	هاليدات أريل
Aspartic acid	حمض اسبارتيك
Asymmetric center	مركز غير متماثل
Asymmetric carbon atom	ذرة كربون غير متماثلة
Atomic	ذرى
Atomic orbital	مدار ذرى

Azo compounds	مركبات أزو
Azo dyes	صبغات أزو
base	قاعدة
Basicity	قاعدية
Benedict's solution	محلول بندكت
Benzaldehyde	بنزالدهيد
Benzamide	بنزاميد
Benzene	بنزين
Benzene diazonium chloride	كلوريد ديازونيوم بنزين
Benzenesulfonic acid	حمض بنزين السلفونيك
Benzoic acid	حمض بنزويك
Benzoyl chloride	كلوريد البنزويل
Bile acids	الاحماض الصفراء
Boiling point	درجة غليان
Bond	رابطة
Bond angle	زاوية الرابطة
Bond energy	طاقة الرابطة

Bond length	طول الرابطة
Bonding electrons	الكترونات رابطة
Bromobenzene	برومو بنزين
Butadiene	بيوتا دايين
Butanal	بيوتانال
Butane	بيوتان
Butanoic	حمض بيوتانويك
Butanol	بيوتانول
Butanone	بيوتانون
1-butene	1-بيوتين
t-butyl group	مجموعة ثابيوتيل
n-butyl alcohol	كحول بيوتيل
1-butyne	1-بيوتاين
Butyric acid	حمض بيوتريك
Caffeine	كافيين
Camphor	كافور
Carbanion	انيون كربونى

Carbocation	كاتيون كربونى
Carbohydrates	كربوهيدرات
Carbonium ion	أيون كربونيوم
Carbon tetrachloride	رباعى كلوريد الكربون
Carbonyl group	مجموعة كربونيل
Carboxyl group	مجموعة كربوكسيل
Catalyst	عامل حفاز
Catalytic cracking	تكسير محفز
Catechol	كاتيكول
Cellulose	سيليلوز
Cellulose nitrate	نيترات السيليلوز
Chiral	كيرالى
Chiral center	مركز كيرالى
Chirality	الكيرالية (ظاهرة)
Chloroform	كلورو فورم
Chloro methane	كلورو ميثان
Cholesterol	كوليسترول

Cinnamaldehyde	سينا مالدهيد (زيت القرفة)
Cis-trans isomerism	التماثل فى مجاور – مضاء
Clammensen reduction	اختزال كليمنسن
Coal tar	قطران الفحم
Condensation	تكاثف
Configuration	ترتيب
Conformation	هيئة
Conjugate acid	حمض قرين
Conjugated	مقترن
Conjugated double bonds	روابط مزدوجة مقترنة
Conjugation	اقتران
Cracking	تكسير
Cyanonydrin	ساينو هيدرين
Cyclo	حلقى
Cycloalkane	سايكلوالكان ، الكان حلقى
Cycloalkene	سايكلو الكين ، الكين حلقى
Deactivating group	مجموعة مثبطة

DDT	مبيد د.د.ث
Decarboxylation	نزع مجموعة الكربوكسيل
Dehydration	إزالة عناصر الماء
Dehydrohalogenation	نزع هالو هيدروجين
Delocalization of charge	انتشار الشحنة
Denaturation of proteins	افساد البروتينات
Dextro rotatory	يمينى الدروان
Diastereomers	دايستر يومرات
Diazonium salt	ملح ديازونيوم
Diazotization	ديازة
Dichloro	ثنائى كلورو
Diene	دينى
Diethyl ether	ثنائى إيثيل أيثير
Diol	ثنائى الهيدروكسيل
Dipeptide	ببتيد ثنائى
Dipole moment	عزم قطبى
Disaccharides	سكاكر ثنائية

Double bone	رابطة مزدوجة (ثنائية)
Double helix	لولب مزدوج
Dye	صبغة
Dynamite	ديناميت
Eclipsed conformation	هيئة منكسفة
Electron releasing groups	مجموعات مانحة للالكترونات
Electron withdrawing groups	مجموعة ساحبة للالكترونات
Electronegativity	السالبية الكهربية
Electrophiles	الكتروفيلات
Electrophilic aromatic substitution	الابدال الالكتروفيلى الاروماتى
Elimination	حذف
Enantiomer	ند
Endothermic	تفاعل ماص للحرارة
Enol	اينول
Epoxide	ايبوكسد
Equilibrium	إتزان
Esterification	الاسترة

Esters	الاسترات
Ethanal	إيثانال
Ethane	ايثان
Ethanol	ايثانول
Ethene	ايثين
Ethers	إيثرات
Ethyl alcohol	كحول ايثيل
Ethylene oxide	أكسيد إيثيلين
Exothermic reaction	تفاعل طارد للحرارة
Fats	الدهون
Fatty acids	الاحماض الدهنية
Fehling's test	اختبار فهلنج
Fermentation	تخمر
Formaldehyde	فورمالدهيد
Formamide	فورماهيد
Formic acid	حمض الفورميك
Free radical	جذر حر

Freons	الفريونات
Friedel-Crafts acylation	فريدل – كرافتس
Fumaric acid	حمض الفيوماريك
Functional group	المجموعة الوظيفية
Furan	فيوران
D-galactose	د-جالاكتوز
Gem diol	ديول توأمى
Geminal	توأمى
Geometric isomers	ايسومرات هندسية
D-gluose	د-جلوكوز
D-glyceraldehyde	د-جليسرالدهيد
Glycerol	جليسرول
Glycerol trinitrate	ثلاثى نيترات الجليسرول
Glycine	جلايسين
Glycoside	جليكوزايد
Grignard reagent	كاشف جرينيارد
Haloform test	اختبار هالوفروم

Halogenation	هلجنة
Heat of hydrogenation	حرارة الهدرجة
Hemiacetal	نصف استيال
Hemiketal	نصف كيتال
Hinsberg's test	اختبار هينزبرج
Hofmann degradation	خسف هوفمان
Homologs	متتابعات
Homolytic cleavage	انشطار متعادل
Huckle rule	قاعدة هوكل
Hybrid orbitals	مدارات مهجنة
Hydroboration	التفاعل مع البوران ثم الماء
Hydrogen bond	الرابطة الهيدروجينية
Hydrolysis	تميؤ
Hydroxyl	هيدروكسى
Hydroxyl group	مجموعة هيدروكسيل
Inductive effect	التأثير الحثى
Intermolecular	بين الجزئيات

Intramolecular	فى نفس الجزئ
Iodoform test	اختبار يودو فورم
Ionic bond	رابطة ايونية
Isoelectric point	نقطة التعادل الكهربى
Isomers	ايسومرات
Kerosene	كيروسين
Ketal	كيتال
Keto-enol tautomersim	ظاهرة إزاحة كيتو-اينول
Ketone	كيتون
Lactic acid	حمض لكيتك
Lactone	لكتون
Lactose	لكتوز
Leaving group	مجموعة مغادرة
Levorotatory	يسارى الدروان
Lewis acid	حمض لويس
Lewis base	قاعدة لويس
Lewis structure	بناء لويس

Lipids	ليبيدات
Lithum aluminium hydride	هيدريد ليثيوم الومنيوم
Maleic acid	حمض ماليك
Maleic anhydride	انهيدريد ماليك
Maltose	مالتوز
Markovnikov's rule	قاعدة مركونيكوف
Mechanism	آلية
Meso compounds	مركبات ميزو
Meta	موقع ميتا
Meta directing groups	مجموعات موجهة ميتا
Methanal	ميثال
Methane	ميثان
Methanol	ميثانول
Methoxy group	مجموعة ميثوكسى
Methyl group	مجموعة ميثيل
Methyl amine	ميثيل أمين
Methyl chloride	كلوريد ميثيل

Methyl salicylate	ساليسيلات الميثيل
Mirror image	صورة فى المرآة
Molecular formula	صيغةجزيئية
Molecular orbital	مدار جزيئى
Molecular weight	وزن جزيئى
Monomer	مونمر
Monosaccharide	سكر أحادى
Mutarotation	تعدل الدوران النوعى
Naphthalene	نفثالين
Natural gas	الغاز الطبيعى
Newman projection	إسقاط نيومان
Nicotine	نيكوتين
Nitration	نيترة
Nitric acid	حمض النيتريك
Nitrile	نيتريل
Nitrobenzene	نيترو بنزين
Nitro group	مجموعة نيترو

Nitroglycerine	نيترو جليسرين
Nitrosation	نترزة
Nitrous acid	حمض النيتروز
Nomenclature	تسمية
Nucleic acids	الأحماض النووية
Nucleophiles	الكواشف النيوكليوفيليه
Nucleophilic substitutions	الابدال النيوكليوفيلى
Nylon	نيلون
Octane	أكتان
Octane number	الرقم الاكتانى
Oil of winter green	زيت خضرة الشتاء
Optical activity	النشاط الضوئى
Optical isomers	الايسومرات الضوئية
Orbital	مدار
Orhto	اورثو
Osazone	أوزازون
Oxidation	التأكسدة/ الاكسدة

Oxime	أكسيم
Ozone	الاوزون
Ozonolysis	أوزنة
Para	بارا
Penta	خماسى
Pentanal	بنتانال
Pentane	بنتان
2-pentanone	2-بنتانون
1-pentene	1-بنتين
1-pentyne	1-بنتاين
Peptide bond	رابطة بتيد
Peroxyacetic acid	حمض بيروكسى اسيتيك
Peroxybenzoic	حمض بيروكسى بنزويك
Petroleum	بترول
pH	الاس الهيدروجينى (درجة الحموضة)
Phenol	فينول
Phenoxide ion	ايون فينوكسيد

Phenyl group	مجموعة فينيل
Phosphoric acid	حمض الفوسفوريك
Phosphorus pentachloride	خماسى كلوريد الفوسفور
Phosphorus tribromide	ثلاثى بروميد الفوسفور
Phosphorus trichloride	ثلاثى كلوريد الفوسفور
Pi bond	رابطة باى
Planar	مسطح
Plane of symmetry	مستوى تماثل
Plane polarized light	ضوء مستقطب فى مستوى
Polar bond	رابطة قطبية
Polar molecule	جزئ قطبى
Polarimeter	مقطاب
Polyester	بولى استر
Polyethylene	بولى ايثلين
Polymer	مبلمر
Polymerization	البلمرة
Poly peptitde	ببتيد متعدد

Primary	أولى
Propanal	بروبا نال
Propane	بروبان
Propanoic acid	حمض بروبانويك
Propanol	بروبانول
Propanone	بروبانون
Propene	بروبين
Propyl group	مجموعة بروبايل
Propyne	بروباين
Proteins	بروتينات
Quaternary	رباعى
Quaternary ammonium salts	أملاح أمونيوم الرباعية
Racemic mixture	مخلوط راسيمى
Rancidity	تزنخ
Reaction intermediate	وسيط فى تفاعل
Reaction mechanism	ميكانيكية التفاعل
Reducing sugar	سكر مختزل

Reduction	اختزال
Reductive amination	أمينة أختزالية
Reforming	إصلاح
Resolution	فصل
Resonance	رنين
Resonance energy	طاقة الرنين
Resorcinol	ريزو سينول
Rotation	دوران ، تدوير
Saccharides	السكاكر
Salicylaldehyde	ساليسالدهيد
Salicylic acid	حمض الساليسليك
Saponification	تصبنى
Saturated hydrocarbon	هيدروكربون مشبع
Saytzeff rule	قاعدة سيتزيف
Secondary	ثانية
Semicarbazide	سيمى كربازايد
Semicarbazone	سيمى كربازون

Schiff bases	قواعد شيف
Sigma bond	رابطة سيجما
Soap	صابون
Sodamide	اميد الصوديوم
Sodium acetylide	اسيتليد الصوديوم
Sodium borohydride	بورو هيدريد الصوديوم
Sodium hydroxide	هيدروكسيد الصوديوم
Sodium methoxide	ميثوكسيد الصوديوم
Sodium nitrite	نيتريت الصوديوم
Specific rotation	الدوران النوعى
Staggered conformation	هيئة متبادلة
Starch	نشا
Stereochemistry	الكيمياء الفراغية
Stereoisomer	متشكل فراغى
Steric hindrance	اعاقة فراغية
Structural	بنائى
Substituent group	مجموعة تفرع

Substitution reaction	تفاعل إبدال
Succinic acid	حمض سكسينك
Succinic anhydride	انهيدريد سكسنيك
Sucrose	سكروز
Superimposable	متطابق
Tartaric acid	حمض الطرطريك
Tautomer	نزيح
Tautomerism	ظاهرة النزوح
Teflon	تفلون
Tertiary	ثلثى ، ثلاثى
Tetraethyllead	رباعى إيثيل الرصاص
Tetrahedral	هرمى رباعى
Thionyl chloride	كلوريد الثيونيل
TNT	متفجر ت ، ن ، ت
Tollen's reagent	كاشف توليتز
Toluene	تولوين
Transesterification	أسترة متبادلة

Triglyceride	ثلاثى جليسرايد
Triple bond	رابطة ثلاثية
Unsaturated	غير مشبع
Unshared electrons	الكترونات غير مشاركة
Vicinal	جوارى
Vinyl group	مجموعة فاينيل
Vinyl hydrogen	ذرة هيدروجين فاينيلية
Vitamin	فيتامين
Xylene	زايلين
Zwitterions	أيون مزدوج

الملاحق

جدول (1) الثوابت الفيزيائية للالكانات

الاسم	الصيغة الجزيئية	درجة الانصهار°م	درجة الغليان°م
ميثان	CH_4	184-	162-
ايثان	$CH_3\text{-}CH_3$	172-	88.5-
بروبان	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	187-	44.0-
بيوتان	$CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_3$	135-	صفر
ايزوبيوتان	$(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	145-	10.2-
بنتان	$CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_3$	130-	36
ايزوبنتان	$(CH_3)_2\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	159-	28
نيوبنتان	$(CH_3)_4\text{-}C$	20-	9.5
عـــ-هكسان	$CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_3$	95-	69
عـــ-هبتان	C_7H_{16}	90-	98.4
عـــ-أوكتان	C_8H_{18}	57-	126
عـــ-نونان	C_9H_{20}	54-	151
عـــ-ديكان	$C_{10}H_{22}$	30-	174
عـــ-هنيديكان	$C_{11}H_{24}$	26-	197
عـــ-دوديكان	$C_{12}H_{26}$	12-	216
عـــ-ترايديكان	$C_{13}H_{28}$	6-	234
عـــ-تترا ديكان	$C_{14}H_{30}$	5.5	252
عـــ-بنتاديكان	$C_{15}H_{32}$	10	266
عـــ-هكساديكان	$C_{16}H_{34}$	18	280
عـــ-هبتاديكان	$C_{17}H_{36}$	22	292
عـــ-أوكتاديكان	$C_{18}H_{38}$	28	308
عـــ-نوناديكان	$C_{19}H_{40}$	32	320
عـــ-ايكوسان	$C_{20}H_{42}$	38	305
عـــ-بنتاكوسان	$C_{25}H_{52}$	54	250
عـــ-تراى اكونتان	$C_{30}H_{62}$	65	304

جدول (2) الثوابت الفيزيائية للالكينات

الاسم	درجة الانصهار م°	درجة الغليان م°	الكثافة جم/مل	حرارة الاحتراق كيلوجول/مول
ايثين	169-	102-	0.566	1411
بروبين	185-	48-	0.609	2058
1-بيوتين	195-	6.5-	0.625	2718
2-بيوتين	127-	64	0.630	2670
ايزوبيوتيلين	141-	7-	0.594	2708
1-بنتين	138-	30	0.641	3376
2-بنتين (م)	151-	37	0.615	3324
2-بنتين (ض)		36	0.647	
3-ميثيل-1-بيوتين	135-	25	0.648	
1-هكسين	141-	64	0.673	4033
2-هبتين	120-	93	0.697	4690
1-أوكتين	104-	123	0.722	5347
1-نونين	88-	145	0.731	6004
1-ديسين	87-	173	0.733	6660

جدول (3) الثوابت الفيزيائية لبعض الالكاينات

الاسم	درجة الانصهار م°	درجة الغليان م°	الكثافة جم/مل
الايثاين	82-	75-	0.613
بروباين	104.7-	27.5-	0.660
1-بيوتاين	130-	9	0.668
2-بيوتاين	24-	27	0.694
1-بنتاين	98-	40	0.695
2-بنتاين	101-	55	0.714
3-ميثيل-1-بيوتاين		29	0.685
1-هكساين	124-	72	0.719
2-هكساين	92-	84	0.730
1-بيوتاين	81-	38	0.669
1-هبتاين	80-	100	0.733
1-أوكتاين	70	126	0.747
4-أوكتاين		131	0.748
1-نوناين	65-	151	0.763
1-ديساين	36-	182	0.770
5-ديساين		175	0.769

جدول (4) بعض الثوابت الفيزيائية لهاليدات الالكيل

الاسم	الكلوريد		البروميد		اليوديد	
	درجة الغليان م°	الكثافة جم/مل	درجة الغليان م°	الكثافة جم/مل	درجة الغليان م°	الكثافة جم/مل
الميثيل	24-	0.920	5	1.732	43	2.279
الايثيل	12.5	0.910	38	1.430	72	1.933
عـــ-بروبيل	47	0.890	71	1.335	102	1.747
عـــ-بيوتيل	78.5	0.884	102	1.276	130	1.617
عـــ-بنتيل	108	0.883	130	1.223	157	1.517
عـــ-هكسيل	134	0.882	156	1.173	180	1.441
عـــ-هبتيل	160	0.880	180		204	1.401
عـــ-أوكتايل	185	0.890	202		255.5	
ايزوبروبيل	36.5	0.860	60	1.310	89.5	1.705
ايزوبيوتيل	69	0.875	91	1.266	120	1.605
بيوتيل ثانوى	68	0.871	91	1.758	119	1.595
بيوتيل ثالثى	51	0.840	73	1.222	100	1.520
بنزايل	179	1.102	201		93	
α-فينيل ايثيل	92		85			
β-فينيل ايثيل	92		92		137	
ثنائي فينيل ميثيل	173		184			
ثلاثي فينيل ميثيل	310		230			
ثنائي هالو ميثان	40	1.336	99	2.490	180	3.355
ثلاثي هالو ميثان	61	1.489	151	2.890	يتسامى	4.008
رباعي هالو ميثان	77	1.595	189.5	3.420	يتسامى	4.320
1،1-ثنائي هالو ايثان	57	1.174	110	2.056	179	2.840
1،2-ثنائي هالو ايثان	84	1.257	132	2.180	يتكسر	2.130

جدول (5) الثوابت الفيزيائية للاثيرات

الاسم	الصيغة الكيميائية	درجة الانصهار °م	درجة الغليان°م
ثنائي ميثيل أثير	$CH_3–O–CH_3$	140-	24-
ثنائي ايثيل اثير	$C_2H_5–O–C_2H_5$	116-	34.6
ثنائي عـــ-بروبيل اثير	$C_3H_7–O–C_3H_7$	123-	91
ثنائي ايزوبروبيل اثير	$(CH_3)_2$-CH–O–CH–$(CH_3)_2$	60-	69
ثنائي عـــ-بيوتيل اثير	$C_4H_9–O–C_4H_9$	95-	142
ثنائي عـــ-بنتيل اثير	$C_5H_{11}–O–C_5H_{11}$		190
ميثيل ايثيل اثير	$CH_3–O–C_2H_5$		7.9
ميثيل عـــ-بروبيل اثير	$CH_3–O–C_3H_7$		38.9
ميثيل ايزوبروبيل اثير	$CH_3–O–CH–(CH_3)_2$		32.5
ميثيل عـــ-بيوتيل اثير	$CH_3–O–C_4H_9$		70.3
ايثيل عـــ-بروبيل اثير	$C_2H_5–O–C_3H_7$		61.4
ايثيل ايزوبروبيل اثير	$C_2H_5–O–CH–(CH_3)_2$		54.00
فينيل اثير	$CH_2=CH–O–CH=CH_2$		39
فينيل ايثيل اثير	$C_2H_5–O–CH=CH_2$		35.5
ميثيل اللايل اثير	$CH_3–O–CH_2–CH=CH_2$		46
ايثيل اللايل اثير	$C_2H_5–O–CH_2–CH=CH_2$		67.6
ثنائي اللايل اثير	$CH_2=CH–CH_2–O–CH_2–CH=CH_2$		94.3
ايثيلين اكسيد	H_2C—CH_2 O		10.7
اينزول	$CH_3–O–C_6H_5$	37-	154
فينيتول	$C_2H_5–O–C_6H_5$	33-	172
ثنائي فينيل اثير	$C_6H_5–O–C_6H_5$	27	259
4،1–دايوكسان	H_2C—CH_2 O O H_2C—CH_2	11	101
رباعي هيدروفيوران	O	108-	66

جدول (6) الخواص الفيزيائية للفينولات

الاسم	درجة الانصهار م°	درجة الغليان م°	قابلية الذوبان
الفينول	41	182	9.3
كريسول	31	191	2.5
فلوروفينول	16	152	
كلوروفينول	9	173	2.8
بروموفينول	5	194	
يودوفينول	43		
أميتوفينول	174		1.7
نيتروفينول	45	217	0.2
4،2-ثنائي فينول	113		0.6
6،4،2-ثلاثي نيتروفينول	122		1.4
الكاتسول	104	246	45
ريسورسنول	110	281	123
هيدروكينون	173	286	8

جدول (7) الثوابت الفيزيائية لبعض الالدهيدات والكيتونات

الاسم	الصيغة الجزيئية	درجة الانصهار°م	درجة الغليان°م
أ- الالدهيدات			
فورمالدهيد	H-CHO	92-	21-
استالدهيد	CH_3-CHO	123.5-	20.3
بروبانالدهيد	C_2H_5-CHO	81-	48.8
عـــ-بيوترالدهيد	C_3H_7-CHO	99-	75.7
ايزوبيوترالدهيد	$(CH_3)_2$-CHCHO	65.9-	61.0
عـــ-فالرالدهيد	C_4H_9-CHO		103.4
عـــ-كابروالدهيد	C_5H_{11}-CHO		129
عـــ-هبتالدهيد	C_6H_{13}-CHO	45-	155
اكرولين	CH_2=CH-CHO	87.7-	52.5-
كروتانالدهيد	CH_3–CH=CH–CHO	75-	104
كلورال هيدرات	CCl_3–CHO	47.4	
بنزالدهيد	C_6H_5–CHO	26-	178
سلسلدهيد	C_6H_4(OH)–CHO	2	197
اينزالدهيد		3	348
فانلين		82	285
بيرونال		37	263
ب- الكيتونات			
اسيتون	CH_3–CO–CH_3	94.3-	56.1
ايثيل ميثيل كيتون	CH_3–CO–C_2H_5	86.4-	79.6
2-بنتانون	CH_3–CO–C_3H_7	77.8-	101.7
3-بنتانون	C_2H_5-CO–C_2H_5	42-	101.7
2-هكسانون	CH_3–CO–C_4H_9	35-	127
3-هكسانون	C_2H_5–CO–C_3H_7		124
اسيتوفينون	C_6H_5–CO–CH_3	21	202
بروبيوفينون	C_6H_5–CO–CH_2–CH_3	21	218
عـــ-بيوترايوفينون	C_6H_5–CO–C_3H_7	11	232
بنزوفينون	C_6H_5–CO–C_6H_5	48	306

جدول (8) الثوابت الفيزيائية للأحماض أحادية الكربوكسيل

اسم الحمض الشائع	اسم الحمض طبقا للايوباك	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م	ثابت التأين $\times 10^{-5}$
فورميك	ميثانويك	7.8	100.8	21
اسيتيك	ايثانويك	16.6	118.1	1.8
بروبانويك	بروبانويك	-22	441.1	1.3
عـــبيوتريك	بيوتانويك	-7.9	163.5	1.5
ايزوبيوتريك	2-ميثيل بروبانويك	-47	154.4	1.4
عـــفالريك	بنتانويك	-59	187	1.5
ايزوفالريك	3-ميثيل بيوتانويك	-37.6	176.7	1.7
ميثيل ايثيل اسيتيك	2-ميثيل بيوتانويك		174	1.68
ثلاثي ميثيل اسيتيك	2،2-ثنائي ميثيل بروبانويك	35.4	163.8	9.76
كابرويك	هكسانويك	-9.5	202	1.31
هبتويك	هبتانويك	-10	223.5	
كابريليك	اوكتانويك	16	237.5	1.28
بيلارجونيك	نونويك	12.5	254	
هنديسيليك	هنديكانويك	31	268.4	
لوريك	دوديكانويك	48.0	225	
تراى ديسيليك	تراى ديكانويك	51	230	
مير ستيك	تترادیكانويك	58	250.5	
بنتاديسيليك	بنتاديكانويك	54	257	
بالمتيك	هكساديكانويك	64	215	
مارجريك	هبتكاديكانويك	59.9	227	
نونديسيليك	أوكتاديكانويك	69.3	383	
نونديسيليك	نوناديكانويك	99	299	
اراشيديك	ايكوسانويك	77	328	
بنزويك	بنزويك	122	250	6.2
طولويك	طولويك	106	259	
نيتروبنزويك	نيتروبنزويك	147		680
سلسليك	هيدروكسي بنزويك	159		110
انيرانيليك	أمينو بنزويك	146		

المراجع



المراجـــع

1- ***الكيمياء العضوية*** – د. رعد اسماعيل و د.مقـداد توفيـق – جامعـة الموصل 1987 .

2- ***أسس الكيمياء العضوية*** – ج.م. تيدر ، أ.نيشـفاتال – جـون وايلـى 1978 – ترجمة أ.د. مدحت إسلام .

3- ***الكيمياء العضوية*** – ب.بافلوف و أ. تيرينتيـف – دار ميـر للطباعـة والنشر 1979 .

4- ***الكيمياء العضوية الأليفاتية*** – د. عبد الله عبد الله حجـازى – جامعـة الملك سعود 1993 .

5- ***المركبات الحلقية غير المتجانسة والحيوية*** – د. حمد بن عبد الله ، د. محمد بن ابراهيم ، د. سالم بن سليم – جامعة الملك سعود 1992.

6- ***الكيمياء العضوية الأروماتية*** – د.محمد بن ابراهيم ، د. سالم بن سليم ، د. حمد بن عبد الله – جامعة الملك سعود 1992 .

7- ***أصول الكيمياء العضوية*** – د.عادل أحمد جرار ، دار جـون وايلـى وأولاده 1984 .

8- ***الكيمياء العضوية*** – ن. و. جراهام سولومونز – ترجمـة أ.د. عـادل لأحمد جرار – دار جون وايلى وأولاده 1980 .

9- ***<u>الكيمياء العضوية</u>*** – د.عبد الكريم عبد محمد ، د. حلمى حسن الحسينى ، د. مهدى مجيد الحلى ، د. محمد فرج الفلاح – جامعة قار يونس 1996.

10- ***<u>أساسيات الكيمياء العضوية</u>*** – د.محمد أحمد الخضر – دار الآفاق – صنعاء 1995 .

11- ***<u>أسس الكيمياء العضوية</u>*** – د. سالم بن سليم الذياب – جامعة الملك سعود 1996 .

12- ***<u>أسس الكيمياء العضوية</u>*** – أ.د. يوسف على القناص – جامعة بغداد 1987.

المحتويات



بسم الله الرحمن الرحيم

المحتويات

الصفحة

الباب الثانى : الهيدروكربونات المشبعة (الألكانات)

الصفحة

الباب الثالث: الهيدروكربونات غير المشبعة (الألكينات)

الصفحة

الباب الرابع: الألكاينات

الصفحة

الباب الخامس : المركبات الأروماتية:

الصفحة

الباب السادس: الهاليدات الأليفاتية والأورماتية:

الصفحة

الباب السابع: الكحولات والإيثرات :

الصفحة

الباب الثامن : الألديهيدات والكيتونات

الصفحة

الصفحة

الباب التاسع : الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها :

الصفحة

الصفحة

الباب العاشر : الأمينات

الباب الحادي عشر : الكربوهيدرات

الصفحة

الباب الثاني عشر : الأحماض الأمينية والبروتينات

الصفحة

تم بحمد الله وعونه

مطابع الدار الهندسية/القاهرة

سفاكس ٣٥٤٠٢٥٩٨ محمول ٠١٢٢٢٣٤٩٠١١